

UC-NRLF



B 3 020 048

LIBRARY  
OF THE  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received *Oct* 1886

Accessions No. 31738 Shelf No. 389





# Elektro-technische BIBLIOTHEK.

VII. Band.

## Die ELEKTROLYSE

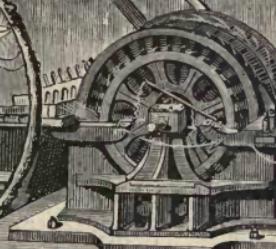
Galvanoplastik

und

Reinmetallgewinnung.

° A. Hartleben's Verlag.

WIEN · PEST · LEIPZIG.



# A. Hartleben's Elektro-technische Bibliothek.

In reich illustr. Bänden, geh. à 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 Mark = 4 Fr. = 1 R. 80 Kop.  
eleg. gbdn. à 2 fl. 20 kr. ö. W. = 4 Mark = 5 Francs 35 Cts. = 2 R. 40 Kop.

- I. Band. Die magnetoelektrischen und dynamoelektrischen Maschinen und die sogenannten Secundär-Batterien, mit besonderer Rücksicht auf ihre Construction. Von Gustav Glaser-De Cew. Dritte Auflage.
- II. Band. Die elektrische Kraftübertragung und ihre Anwendung in der Praxis, mit besonderer Rücksicht auf die Fortleitung und Vertheilung des elektrischen Stromes. Von Eduard Japing. Zweite Auflage.
- III. Band. Das elektrische Licht. Von Dr. A. von Urbanitzky.
- IV. Band. Die galvanischen Batterien, Accumulatoren und Thermosäulen. Eine Beschreibung der hydro- und thermoelektrischen Stromquellen, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von W. Ph. Hauck.
- V. Band. Die Telegraphie, mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis. Von J. Sack.
- VI. Band. Telephon, Mikrophon und Radiophon, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von Theodor Schwartz.
- VII. Band. Elektrolyse, Galvanoplastik und Reinmetallgewinnung, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendung in der Praxis. Von Eduard Japing.
- VIII. Band. Die elektrischen Mess- und Präcisions-Instrumente, sowie die Instrumente zum Studium der elektrostatischen Elektricität, mit besonderer Rücksicht auf ihre Construction. Ein Leitfaden in der elektrischen Messkunde. Von A. Wilke.
- IX. Band. Die Grundlehren der Elektricität, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendungen in der Praxis. Von W. Ph. Hauck.
- X. Band. Elektrisches Formelbuch mit einem Anhange, enthaltend die elektrische Terminologie in deutscher, französischer und englischer Sprache. Von Prof. Dr. P. Zech.
- XI. Band. Die elektrischen Beleuchtungs-Anlagen. Von Dr. A. von Urbanitzky.
- XII. Band. Die elektrischen Einrichtungen der Eisenbahnen und das Signalwesen. Von L. Kohlfürst.
- XIII. Band. Elektrische Uhren und Feuerwehr-Telegraphie. Von Prof. Dr. A. Tobler.
- XIV. Band. Haus- und Hôtel-Telegraphie. Von O. Canter.
- XV. Band. Die Anwendung der Elektricität für militärische Zwecke. Von Dr. Fr. Waechter.
- XVI. Band. Die elektrischen Leitungen und ihre Anlage für alle Zwecke der Praxis. Von J. Zacharias.
- XVII. Band. Die elektrische Eisenbahn bezüglich ihres Baues und Betriebes. Von Josef Krämer.
- XVIII. Band. Die Elektrotechnik in der Heilkunde. Von Prof. Dr. Rudolf Lewandowski.
- XIX. Band. Die Spannungs-Elektricität und ihre technischen Anwendungen. Von Prof. K. W. Zenger.

*Feder Band ist für sich vollkommen abgeschlossen und einzeln käuflich.  
Auch in Lieferungen à 30 Kr. ö. W. = 60 Pf. = 80 Cts. = 36 Kop. zu beziehen.*

**A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.**

Die

# ELEKTROLYSE

## Galvanoplastik und Reinmetallgewinnung.

Mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendung  
in der Praxis

bearbeitet von

Eduard Japing

dipl. Ingenieur.

Mit 46 Abbildungen.



WIEN. PEST. LEIPZIG.

A. HARTLEBEN'S VERLAG.

1883.

БАУЮЩАЯСЯ

TK7  
E4  
n.1

31738

Alle Rechte vorbehalten.

Druck von Friedrich Jasper in Wien.



## Vorwort.

---

Die Elektrolyse und ihre Anwendung in der Praxis sind, von der empirisch betriebenen Galvanoplastik abgesehen, dem grossen Publikum bisher vollkommen fremd geblieben. Ja selbst gute neuere Werke über Chemie, Technologie und Hüttenkunde enthalten nur sporadische, dürftige Angaben über die Anwendung des elektrischen Stromes in der qualitativen und quantitativen Analyse einerseits, und für Zwecke der Metallurgie und sonstiger Industrien anderseits. Und doch ist bezüglich aller dieser Zweige der Elektrotechnik in der Fachliteratur des letzten Decenniums ein zwar sehr zerstreutes, aber doch unglaublich reiches Material aufgespeichert.

Hervorragende Chemiker und Elektriker haben sich dem Studium der Elektro-Chemie gewidmet, die von älteren Forschern aufgestellten Theorien geprüft und zum Theile bestätigt und erweitert, zum Theile aber auch modifiziert und durch neue ersetzt. Die elektrolytische Analyse, bisher nur in einzelnen wenigen

Fällen auf den Laboratorien bekannt, ist durch Entdeckung und systematische Ausbildung vieler neuer und sicherer Bestimmungs- und Trennungsmethoden zu einem werthvollen Hilfsmittel des Analytikers giediehen, dessen Kenntniss nicht nur für den Chemiker von Beruf, sondern vornehmlich auch für den Berg- und Hütten-techniker von der allergrössten Wichtigkeit ist.

Gerade die Analysen einiger Mineralien und Hütten-producte, welche dem auf die älteren analytischen Methoden angewiesenen Chemiker die allergrössten Schwierigkeiten boten, erledigen sich mit Hilfe der Elektrolyse ausserordentlich rasch und sicher.

In der Metallurgie hat die Reinmetallgewinnung durch den elektrischen Strom festen Fuss gefasst und ausgedehnte Neuanlagen der bedeutendsten Hüttenwerke, auf den Principien der Elektrolyse basirend, liefern den unzweideutigsten Beweis für die Ausführbarkeit und den praktischen Werth der neuen Verfahren.

In den von der Elektrometallurgie handelnden Abschnitt sind der Vollständigkeit halber auch die Beschreibungen einiger Verfahren aufgenommen worden, die nicht auf elektrolytischen Processen beruhen. Vor allem ist hier der, die Wärme des Voltaischen Bogens benutzende elektrische Schmelzofen von Siemens zu erwähnen, welcher mit Recht so grosses Aufsehen erregt hat und bestimmt sein dürfte, in der Hüttenkunde und Metallverarbeitung nach wenigen Jahren eine sehr bedeutende Rolle zu spielen. Auch die elektromagnetische Säuberung verschiedenartiger Massen von eingemengten Eisen und anderen magnetischen Bestandtheilen findet

fortwährend weitere nutzbringende Verwendung in mancherlei Gewerben und Industrien. Für diese Zweige und Zweiglein der Elektrotechnik aber bot sich nach dem bisherigen Programme der »Elektrotechnischen Bibliothek« kein rechtes Unterkommen, während sie sich der Elektrometallurgie ganz harmonisch anschliessen.

Die Galvanoplastik ist um eine ganze Reihe neuer und verbesserter Methoden bereichert, insbesondere aber von der bisher eingenommenen Stufe eines empirisch betriebenen Handwerkes zum Range einer wissenschaftlich wohlbegründeten Technik emporgehoben worden. — Daneben läuft eine grosse Zahl neuer und interessanter Erfindungen und Erfahrungen über Anwendung der Elektrolyse in den verschiedensten Gewerben und dieselbe vergrössert sich, an der Hand besserer Theorien, von Tag zu Tage. Es ist wohl richtig, dass manche derselben die Feuerprobe der praktischen Verwendung noch nicht bestanden haben. Doch ist dies bei ihrer Neuheit eben kein Wunder und die meisten derselben bieten in ihrer theoretischen Begründung und den geringen Schwierigkeiten der praktischen Ausführung die Garantie, dass sie binnen kurzem als wohlberechtigte Zweige der Gewerbstätigkeit anerkannt werden dürften. —

Es ist daher eine auffallende Erscheinung, dass bisher in der gesammten Fachliteratur des In- und Auslandes kein Werk existirt, welches sich zur Aufgabe gemacht hätte, die in den zahlreichen Journalen, Specialwerken und Brochuren verstreuten Notizen zu sammeln, kritisch zu sichten, den Zusammenhang der einzelnen

Facta untereinander und ihre Erklärung mit Hilfe der anerkannt besten und plausibelsten Theorien zu versuchen.

Indem nun der Verfasser im vorliegenden Buche eine Lösung obiger Aufgabe unternommen hat, hofft er gerne seitens der Fachwelt auf das Wohlwollen, dessen derartige Erstlingsversuche auf ganz neuem und so schwierigem Gebiete dringend bedürfen. War schon das Sammeln des reichen Materials an sich eine überaus mühevolle Arbeit, so gilt dies noch in weit höherem Masse von der kritischen Sichtung und organischen Zusammenfügung desselben, und hier ganz besonders bittet der Verfasser um Nachsicht, wenn er nicht überall das Richtige getroffen, nicht stets die Spreu vom Weizen zu sondern verstanden haben sollte. An seinem guten Willen hat es sicher nicht gefehlt.

Die Entdecker und Erfinder der verschiedenen Methoden sind überall genannt worden; eine Aufzählung der gesammten Quellen an dieser Stelle würde zu weit führen. Den zahlreichen Elektrotechnikern aber, welche ihm bei seinem schwierigen Werke mit Rath und That an die Hand gegangen sind, widmet seinen verbindlichsten Dank

**Der Verfasser.**

# Inhalt.

---

	Seite
<b>Vorwort</b> . . . . .	V
<b>Inhalt</b> . . . . .	IX
<b>Illustrations-Verzeichniss</b> . . . . .	XII
<b>Elektrische Einheiten</b> . . . . .	XIV
<b>I. Der elektrische Strom und seine chemischen Wirkungen</b> . . . . .	1
Wesen des elektrischen Stromes. — Batterien. — Eintheilung der Stoffe nach ihrem Verhalten gegen den elektrischen Strom. — Elektrolytische Wirkungen des Stromes. — Elektrolytische Leitung. — Elektrochemische Aequivalente.	
<b>II. Theorie der Elektrolyse</b> . . . . .	8
Clausius' Theorie der molecularen Ladungen. — Lossier's Berechnungen. — Secundäre Vorgänge bei der Elektrolyse. — Destillirtes reines Wasser ein Elektrolyt. — Elektrolyse von Wasserstoff-Superoxyd. — Janeček's Versuch. — Die elektromotorische Kraft bei elektrolytischen Zersetzung. — Deprez' Berechnungen. — Ueber den Einfluss der positiven Elektroden auf die chemische Leistung eines galvanischen Elementes. — Berthelot's Untersuchungen über die elektromotorische Kraft verschiedener galvanischer Elemente.	

<b>III. Galvaniſche Elemente und Thermo-Säulen, die sich für elektrolytische Operationen eignen . . . . .</b>	26
Aeltere Elemente. — Elemente von Smee, Daniell, Grove, Bunsen. — Andere Zink-Kohle-Elemente. — Kohle und Thoncylinder. — Neuere Kupfervitriol-Elemente. — Trockene Elemente. — Meidinger's Element. — Elemente von Anderson, Marie Davy, Schade u. A. — Flaschen-Elemente und Tauch-Batterien. — Hilfs-Apparate. — Thermo-Säulen von Clamond, Koch u. A.	
<b>IV. Magnet- und dynamo-elektrische Maschinen für elektrolytische Zwecke . . . . .</b>	70
Allgemeine Anforderungen. — Wilde's Maschine. — Weston's Maschine. — Gramme. — Pacinotti's Construction. — Fein's und Schuckert's System. — Magnet- und Dynamo-Maschinen von Siemens & Halske.	
<b>V. Ueber Auswahl und Anordnung der Elektromotoren für bestimmte Zwecke, und Hilfsmittel zur Stromleitung, Regulirung etc. . . . .</b>	92
Leitungen und Verbindungen. — Combination der galvanischen Elemente zu Batterien. — Stromstärke für bestimmte Leistungen. — Strom-Unterbrecher. — Apparate zum Messen der Stromstärke. — Elektromotorische Kraft der gebräuchlichsten Elemente.	
<b>VI. Apparate und Geräthe für elektrolytische Operationen . . . . .</b>	106
Apparate für elektrolytische Analyse und verschiedene andere Zwecke. — Galvanoplastische Geräthe und Apparate.	
<b>VII. Elektrolytische Analyse . . . . .</b>	123
Geschichtliches. — Qualitative Analyse. — Quantitative Bestimmungen der wichtigsten Metalle. — Analyse von wichtigen Legirungen, Mineralien und Hütten producten.	

<b>VIII. Galvanoplastik . . . . .</b>	
---------------------------------------	--

Galvanische Kupferniederschläge und ihre Anwendung.  
— Kupfer-Galvanoplastik. — Vermessingen, Verzinnen,  
Verzinken. — Vernickeln, Verstählen. — Vergolden  
und Versilbern. — Verschiedene Anwendungen der  
Galvanoplastik.

<b>IX. Elektrometallurgie . . . . .</b>	209
---	-----

Becquerel's Verfahren der Kupfergewinnung. — Patera's  
Cementation. — Elkington's Kupfergewinnungs-Process. —  
Keith's Reinmetallgewinnungs-Processe. — Cobley's Ver-  
fahren. — Reinmetallgewinnung nach Siemens & Halske.  
— Reingewinnung von Zink, Magnesium, Aluminium.  
— Siemens' elektrischer Schmelzofen. — Verschiedenes.

<b>X. Sonstige gewerbliche Verwendungen der Elek- trolyse . . . . .</b>	241
---	-----

Darstellung kaustischer Alkalien. — Anwendung in der  
Sodafabrication, Bleicherei, Färberei und Druckerei. —  
Anwendung im Beleuchtungswesen und Brennereibetrieb  
etc. etc.

<b>Index . . . . .</b>	255
------------------------	-----

## Illustrations-Verzeichniss.

---

Fig.	Seite
1. Daniell'sches galvanisches Element . . . . .	3
2. Volta's Becherbatterie und Wollaston's Element . . . . .	27
3. Typen Bunsen'scher Elemente . . . . .	34
4. Galvanische Elemente von Gaiffe, Kuhlo und Scriwanow . .	38
5. Galvanische Säule der Société d'Eléctricité . . . . .	41
6. Typen Meidinger'scher Elemente . . . . .	43
7. Anderson's Element . . . . .	45
8. Elemente von Marie Davy und Leclanché . . . . .	46
9. Flaschen- und Tauch-Elemente . . . . .	52
10. Fein'sche Tauch-Batterie . . . . .	54
11. Dr. Hertz's Tauch-Batterie . . . . .	55
12. Amerikanische Batterie-Anordnung . . . . .	56
13. Aymonnet's Apparat zum Füllen und Entleeren galvanischer Batterien . . . . .	58
14. Keyser & Schmidt's Vorrichtungen zum Füllen, Verschliessen und Ausschalten galvanischer Elemente . . . . .	60
15. Neuerungen an Einzeltheilen galvanischer Elemente . . . .	62
16. Weston's elektrische Maschine für galvanoplastische Zwecke	73
17. Erste Flachring-Maschine von Siemens & Halske . . . .	77
18. Fein's dynamoelektrische Maschine . . . . .	78 u. 79
19. Schuckert's dynamoelektrische Maschine . . . . .	82 u. 83
20. Siemens & Halske's Magnetmaschinen für elektrolytische Zwecke . . . . .	86

Fig.	Seite
21. Siemens & Halske's grosse Dynamo-Maschine für elektrolytische Zwecke . . . . .	88 u. 89
22. Klemmen für elektrische Leitungen . . . . .	93
23. Schema für Batterieschaltungen . . . . .	95
24. » » » . . . . .	97
25. Weston's Stromschliesser und Oeffner . . . . .	99
26. » Strombrecher . . . . .	101
27. Vorrichtung für qualitative elektrolytische Analyse . . . . .	107
28. Negative Elektrodenformen für elektrolytische Analyse . . . . .	107
29. Classen's » » » » . . . . .	108
30. Positive » » » » . . . . .	108
31. Elektrolytische Analyse mit Bunsen-Elementen . . . . .	109
32. » » » Clamond's Thermo-Säulen . . . . .	110
33. Vorrichtung für elektrolytische Analyse . . . . .	111
34. » » Magnésiumbestimmung durch Elektrolyse . . . . .	112
35. » » Ozon-Darstellung » » . . . . .	112
36. Putzbürsten für Galvanoplastik . . . . .	114
37. Beizsieb » » . . . . .	114
38. Jacobi's galvanoplastische Apparate . . . . .	116
39. Einfacher Apparat für Galvanoplastik . . . . .	117
40. Zusammengesetzter Apparat für Galvanoplastik . . . . .	118
41. Apparat für galvanoplastische Versilberung im Grossen . . . . .	121
42. Langbein's Apparat für galvanoplastische Versilberung . . . . .	142
43. Lang's Verfahren, Metallgewebe galvanoplastisch zu überziehen . . . . .	203
44. Vorrichtung zur Aluminium-Darstellung . . . . .	225
45. und 46. Siemens' elektrischer Schmelzofen . . . . .	230 und 231

## **Elektrische Einheiten.**

**Mass-Einheiten, welche zu elektrischen Messungen dienen.**

### **I. Die absoluten oder C. G. S. (Centimeter-Gramm-Secunde-) Einheiten.**

1. Längeneinheit: 1 Centimeter.

2. Zeiteinheit: 1 Secunde.

3. Krafteinheit. Die Krafteinheit ist diejenige Kraft, welche für eine Secunde lang auf eine frei bewegliche Masse von dem Gewichte eines Grammes wirkend, dieser Masse eine Geschwindigkeit von 1 Centimeter per Secunde verleiht.

4. Die Arbeitseinheit ist die Arbeit, welche von der Krafteinheit verrichtet wird, wenn dieselbe die Entfernung von 1 Centimeter zurücklegt. Diese Einheit ist in Paris = 0.00101915 Centimeter-Gramm, oder mit andern Worten, um das Gewicht eines Grammes einen Centimeter hoch zu heben, sind 980.868 Krafteinheiten nöthig.

5. Die Einheit der elektrischen Quantität ist diejenige Quantität von Elektricität, welche auf eine gleich grosse Quantität, die einen Centimeter weit entfernt ist, eine Kraft gleich der Krafteinheit ausübt.

6. Die Einheit des Potentials oder der elektromotorischen Kraft existirt zwischen zwei Punkten, wenn die Einheit der elektrischen Quantität bei ihrer Bewegung von dem einen Punkte zum andern die Krafteinheit gebraucht, um die elektrische Abstossung zu überwinden.

7. Die Widerstandseinheit ist die Einheit, welche nur einer Quantitätseinheit den Uebergang zwischen zwei Punkten, zwischen welchen die Potentialeinheit existirt, in einer Secunde gestattet.

## II. Die sogenannten praktischen Einheiten für elektrische Messungen.

1. Weber, Einheit der magnetischen Quantität	$= 10^8$	C. G. S. Einheiten
2. Ohm <sup>1)</sup>	$\rightarrow$ des Widerstandes	$= 10^9$ $\rightarrow$ $\rightarrow$
3. Volt <sup>2)</sup>	$\rightarrow$ der elektromotor. Kraft	$= 10^8$ $\rightarrow$ $\rightarrow$
4. Ampère <sup>3)</sup>	$\rightarrow$ Stromstärke	$= 10^{-1}$ $\rightarrow$ $\rightarrow$
5. Coulomb	$\rightarrow$ Quantität	$= 10^{-1}$ $\rightarrow$ $\rightarrow$
6. Watt <sup>4)</sup>	$\rightarrow$ Kraft	$= 10^7$ $\rightarrow$ $\rightarrow$
7. Farad	$\rightarrow$ Capacität	$= 10^{-9}$ $\rightarrow$ $\rightarrow$

<sup>1)</sup> 1 Ohm ist gleich 1.0493 Siem. Einh. und etwa gleich dem Widerstande von 48.5 Meter reinen Kupferdrahtes von einem Durchmesser von 1 Mm, bei einer Temperatur von 0° Celsius.

<sup>2)</sup> Ein Volt ist 5-10% weniger als die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes.

<sup>3)</sup> Der Strom, welcher durch die elektromotorische Kraft einheit, die Widerstandseinheit in einer Secunde zu durchfliessen im Stande ist, ist = 1 Amp.

<sup>4)</sup> Coulomb heisst jene Quantität der Elektricität, welche per Secunde ein Ampère giebt.

$$5) 1 \text{ Watt} = \text{Ampère} \times \text{Volt.} \quad 1 \text{ H. P. (horse power)} = \frac{\text{Amp.} \times \text{Volt}}{746}$$

$$1 \text{ Cheval de vapeur} = \frac{\text{Amp.} \times \text{Volt.}}{735.} = \text{P. S. (Pferdestärke.)}$$

## Widerstandseinheiten.\*)

Name der Einheit	CS-1	Ohm	Siemens	Deutsche	Franz.	Engl.
				Meile	Meile	Meile
CS-1	1	$10^{-9}$	$1,05 \cdot 10^{-9}$	$18 \cdot 10^{-12}$	$105 \cdot 10^{-12}$	$74 \cdot 10^{12}$
Ohm	$10^9$	1	1,05	0,018	0,105	0,074
Siemens	$95 \cdot 10^7$	0,95	1	0,017	0,1	0,071
Deutsche Meile	$57 \cdot 10^9$	57	60	1	6	4,26
Franz. Meile	$95 \cdot 10^8$	9,5	10	0,17	1	0,71
Engl. Meile	$13414 \cdot 10^6$	13,414	14,12	0,235	1,41	1

## Stromeinheiten.\*)

Name der Einheit	C G S	Ampère	Daniell-Siemens	Jacobi per Min.	Silber mg per Min.	Kupfer mg per Min.
C G S	1	10	8.5	105.2	676.5	198.6
Ampère	0.1	1	0.85	10.52	67.65	19.86
Daniell:Siemens	0.117	1.17	1	12.31	78.95	23.23
Jacobi	0.958	0.095	0.082	1	6.4	1.89
Silber mg	0.148	0.015	0.013	0.156	1	0.294
Kupfer mg	0.502	0.05	0.043	0.529	3.41	1.

Ausser den von W. Thomson vorgeschlagenen und vom Congress angenommenen Centimeter-Gramm-Secunde (C. G. S.) Einheiten stehen noch im Gebrauch: die von der British Association (B. A.) benützten Meter-Gramm-Secunde (M. G. S.) Einheiten und die von Gauss-Weber angegebenen Millimeter-Milligramm-Secunde (M. M. S.) Einheiten; wir bringen nachstehend eine übersichtliche Zusammenstellung, welche auch die Unterabtheilungen enthält.

	C. G. S.	M. G. S.	M. M. S.	Willkürl. E.
Megohm . . . . .	$10^{15}$	$10^{13}$	$10^{16}$	
Ohm . . . . .	$10^9$	$10^7$	$10^{10}$	1.0493 S. E.
Mikrohm . . . . .	$10^3$	10	$10^4$	
Megavolt . . . . .	$10^{14}$	$10^{11}$	$10^{17}$	
Volt (Volta) . . . . .	$10^8$	$10^5$	$10^{11}$	0.9 D. E.
Mikrovolt . . . . .	$10^2$	$10^{-1}$	$10^4$	
Megoampère . . . . .	$10^5$	$10^4$	$10^7$	
Ampère Farad per Secunde .	$10^{-1}$	$10^{-2}$	10	10.52 Jacobi E.
Mikroampère . . . . .	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-5}$	
Farad (Faraday) . . . . .	$10^{-9}$	$10^{-7}$	$10^{-10}$	
Mikrofarad . . . . .	$10^{-15}$	$10^{-13}$	$10^{-16}$	



## I.

# Der elektrische Strom und seine chemischen Wirkungen.

Jedermann weiss, was man unter Elektricität, unter elektrischen Erscheinungen versteht, und doch hat Niemand bisher eine befriedigende Definition des Wesens der Elektricität zu geben vermocht. Wir können elektrische Erscheinungen hervorrufen durch Reibung nicht-elektrischer Körper aneinander (Reibungs- oder Frictions-Elektricität), durch Wärme (Thermo-Elektricität), Magnetismus (Magnet-Elektricität), durch Berührung bestimmter Stoffe (Contact-Elektricität), durch chemische Reactionen (galvanische E.) etc. etc. Immer unterscheiden wir zwei bestimmte Gegensätze in den elektrischen Erscheinungen und bezeichnen dieselben als positive und negative Elektricität. In nichtelektrischen Körpern können durch Annäherung elektrischer Körper ebenfalls elektrische Erscheinungen hervorgerufen werden (Inductions- oder Influenz-Erscheinungen).

Der elektrische Zustand eines Körpers ändert sich nur durch Abgabe von Elektricität an andere Körper oder durch Aufnahme von Elektricität von anderen Körpern.

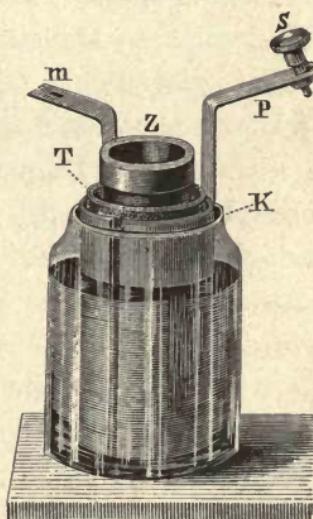
Dabei bleibt aber die Gesamtsumme der Elektricität immer gleich, der eine Körper verliert genau soviel an positiver und gewinnt soviel an negativer Elektricität als der andere an jener gewinnt und an dieser verliert. Dieser Ausgleich zwischen den elektrischen Zuständen zweier Körper erfolgt durch eine Reihe von Erscheinungen, die man in ihrer Gesamtheit als elektrischen Strom bezeichnet; ist der Ausgleich zwischen den elektrischen Zuständen beider Körper erfolgt, so hat auch der elektrische Strom ein Ende. Es giebt aber Mittel, in den beiden Körpern nicht nur andauernd ungleiche elektrische Zustände, sondern auch die Differenz zwischen diesen Zuständen, oder wie man sich auszudrücken pflegt, die Potential-Differenz derselben, auf unveränderter Höhe zu erhalten. Es muss dann auch unablässig Elektricität in gleichbleibender Stärke zwischen den beiden Körpern strömen und einen constanten oder stationären elektrischen Strom bilden; diese Ströme sind es, mit denen wir in den folgenden Betrachtungen zu thun haben.

Das einfachste der Mittel zur Hervorbringung eines stationären elektrischen Stromes, auf die wir später noch näher eingehen werden, ist eine galvanische Batterie (Fig. 1). In einem Glasgefäß unterscheidet man 3 cylindrische Körper: das Zink *Z*, die Thonzelle *T* und einen Kupferring *K*. Die äussere Flüssigkeit, in welcher sich das Kupfer befindet, besteht aus einer ziemlich concentrirten Kupfervitriol-Lösung, in der Thonzelle ist Zinkvitriol oder verdünnte Schwefelsäure. Zur Verbindung des Kupfers und Zinks mit den folgenden Elementen oder den Leitungsdrähten dienen die an jenen befestigten Blechstreifen *p* und *m*, sowie die Schraube *s*. Mehrere

solcher Daniell'schen Elemente bilden eine Daniell'sche Kette oder Batterie, deren Kupferende positiv und Zinkende negativ elektrisch ist. Verbindet man beide Enden der Kette oder des Einzel-Elementes durch einen Draht, so beginnt ein elektrischer Strom ihn zu durchfliessen, welcher sehr rasch anwächst und constant oder stationär wird; er bewegt sich dabei stets in dem gleichen Stromkreise, in den Lösungen vom Zink zum Kupfer, in dem Schliessungs-draht vom Kupfer zum Zink. Zerschneidet man den Draht, so hört der Strom auf; mit feinen Messinstrumenten kann man dann eine Potential-Differenz zwischen den beiden Enden constatiren. Das Potential am Kupferende ist um eine gewisse Grösse höher als das am Zinkende; diese Differenz giebt eben, wenn die Drahtverbindung wieder hergestellt, der Stromkreis wieder geschlossen ist, die Veranlassung zur Bildung des elektrischen Stromes und wird als »elektromotorische Kraft« des Elementes oder der Kette bezeichnet. Die elektromotorische Kraft einer Batterie oder Kette ist gleich der Summe der elektromotorischen Kräfte der einzelnen Zellen der Elemente.

Je nach dem Verhalten gegen den elektrischen Strom kann man alle bekannten Stoffe in 3 Classen theilen, in Leiter, Elektrolyte und dielektrische Körper. Zur ersten Classe, den eigentlichen Leitern,

Fig. 1.



gehören die Metalle, Metall-Legirungen, manche Schwefelmetalle und Superoxyde, Retortenkohle, krystallinisches Selen etc. Dieselben leiten den Strom, ohne von ihm zerlegt oder sonst verändert zu werden, verlieren aber an Leitungsfähigkeit durch Temperatur-Erhöhung. — Elektrolyte, fast ausschliesslich Flüssigkeiten, leiten den Strom auch, werden dabei aber, wie wir weiter unten sehen werden, in ihre chemischen Bestandtheile zersetzt; die Leitungsfähigkeit vergrössert sich durch Temperatur-Erhöhung. — Dielektrische Körper endlich leiten Elektricität gar nicht, oder doch nur in sehr geringem, praktisch zu vernachlässigendem Grade. Hierher gehören alle Gase und Dämpfe, Terpentin, Naphta, geschmolzenes Paraffin u. dgl., Diamant und amorphes Selen, endlich eine grosse Anzahl zusammengesetzter, fester Substanzen, welche in flüssigem Zustande Elektrolyte sind.

Die vorerwähnte Eigenschaft des elektrischen Stromes, die allerdings an eine bestimmte Stromstärke gebundene Fähigkeit, zusammengesetzte Flüssigkeiten beim Durchgang auf solche Weise zu zerlegen, dass die Bestandtheile nahe der Stelle niedergeschlagen werden, wo der Strom die zu zerlegende Substanz verlässt, bildet die Grundlage des uns im vorliegenden Buche beschäftigenden Zweiges der Elektrotechnik.

Diese Zersetzung durch den elektrischen Strom wird Elektrolyse genannt, und davon abgeleitet, bezeichnet man die durch den elektrischen Strom zu zersetzenden Substanzen als Elektrolyte. Ferner heissen Elektroden die Stellen, an denen der Strom in das Elektrolyt eintritt, resp. aus ihm austritt, und Anode

die Elektrode, durch welche der Strom in das Elektrolyt eintritt, Kathode diejenige, wo er aus demselben austritt. Es zeigt sich nun bald, dass die Zerlegung nur an den Elektroden, aber nicht an beiden gleichmässig erfolgt, sondern dass sich an jeder derselben nur einer der Componenten abscheidet, in welche der Elektrolyt zerlegt wird und welche man als Ionen bezeichnet. Das an der Anode sich abscheidende Ion heisst Anion, das an der Kathode aber Kation, die Leitung des zerlegenden Stromes durch das Elektrolyt endlich elektrolytische Leitung oder Leitung durch Elektrolyse. Doch werden in der Praxis statt obiger Namen noch häufig die älteren Bezeichnungen elektropositive und elektronegative Pole für Elektroden, elektropositives resp. elektronegatives Radical oder Element für Kation und Anion gebraucht.

Nach Faraday's Gesetz ist die Zahl der elektrochemischen Aequivalente eines Elektrolytes, welche von einem Strom während einer gegebenen Zeit zerlegt werden, gleich der Anzahl Einheiten von Elektricität, die der Strom in derselben Zeit durch einen Querschnitt des Elektrolytes hindurchführt; dabei versteht man unter dem elektrochemischen Aequivalent diejenige Menge eines Elektrolytes, welche von einer Stromeinheit in der Zeiteinheit zersetzt wird. Nimmt man demnach als Elektricitäts-Einheit das zu Anfang des Buches verzeichnete absolute Mass, so lassen sich die elektrochemischen Aequivalente in der absoluten Gewichtseinheit, in Gramm ausdrücken. Die elektrochemischen Aequivalente sind proportional den chemischen Aequivalentzahlen, welche

die Verhältnisse angeben, in denen die betreffenden Substanzen sich mit einander verbinden, sie hängen dabei aber auch von der jeweiligen Einheit der Elektricitätsmengen ab.

Wie schon oben bemerkt, treten die beiden Componenten, aus denen das Elektrolyt besteht, während der Stromdauer nur an den Elektroden auf; es ist also der Betrag einer durch eine Fläche innerhalb des Elektrolytes gehenden Elektrolyse, in chemischen Aequivalentzahlen der nach entgegengesetzten Richtungen durch die Fläche gehenden Ionen ausgedrückt, der ganzen durch die Fläche geflossenen Elektricität gleich.

Nach Maxwell kann man die Bewegung der Ionen mit der Bewegung von Gasen oder Flüssigkeiten während ihrer Diffusion durch einander vergleichen; nur dass hier die verschiedenen Substanzen sich lediglich mit einander mischen und so eine nicht homogene Masse bilden, während bei der Elektrolyse die Einzelbestandtheile, die Ionen, im Elektrolyt sich chemisch mit einander nach ihrer Trennung wieder vereinigen, das Elektrolyt also stets homogen bleibt. Bei der Diffusion besteht die Ursache der nach einer bestimmten Richtung vor sich gehenden Bewegung einer Substanz in der nach dieser Richtung stattfindenden Verringerung der in einer Volumeneinheit vorhandenen Menge der Substanz, bei der Elektrolyse bildet die elektromotorische Kraft in ihrer Wirkung auf die elektrisch geladenen Moleküle jedes der beiden Ionen das treibende Element. Die elektro-chemischen Aequivalente der meisten Metalle sind sehr sorgfältig bestimmt und tabellarisch zusammengestellt worden, wobei man etwa in folgender Weise vorging:

Name des Körpers	Atom-gew.	Verhältniss-zahl	Elektrochem. Aequival.	Name des Körpers	Atom-gew.	Verhältniss-zahl	Elektrochem. Aequival.
Aluminium	27.5	3	0.000937	Kupfer	63.5	2	0.003245
Antimon	122	3	0.004156	Magnesium	24	2	0.001226
Arsen	75	3	0.002555	Mangan	55	2	0.002811
Baryum	137	2	0.007001	Natrium	23	1	0.002351
Blei	207	2	0.010578	Nickel	59	2	0.003015
Bor	11	3	0.000375	Phosphor	31	3	0.001056
Brom	80	1	0.008176	Platin	197	4	0.005034
Calcium	40	2	0.002044	Quecksilber	200	2	0.010222
Chlor	35.5	1	0.003628	Sauerstoff	16	2	0.000817
Chrom	52.2	3	0.001778	Schwefel	32	2	0.001635
Eisen	56	2	0.002862	Silber	108	1	0.011038
Fluor	19	1	0.001942	Silicium	28	4	0.000715
Gold	197	3	0.006711	Stickstoff	14	3	0.000477
Iod	127	1	0.012979	Wasserstoff	1	1	0.00102
Kalium	39	1	0.003986	Zink	65.2	2	0.003332
Kobalt	58.8	2	0.003005	Zinn	118	2	0.006031
Kohlenstoff	12	1	0.003070				

Nach Joule zersetzt bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers eine Weber'sche Einheit 0.00092 Gr. und entwickelt dabei 1.711 Kbcm. Knallgas von 0° C. und dem gewöhnlichen Atmosphärendruck. Nach Weber und Kolrausch ist das elektrochemische Aequivalent des Wassers = 0.0009375. Bunsen fand 0.0009260 und Casselmann 0.0009371. Manche nehmen einen Mittelwerth aus diesen Zahlen mit 0.000931; am gebräuchlichsten ist es aber, den Joule'schen Werth anzunehmen und das elektrochemische Aequivalent der wichtigsten Körper dadurch zu bestimmen, dass man des Moleculargewicht derselben mit dem elektrochemischen Aequivalent des Wasserstoffes = 0.0001022 multiplicirt; man erhält dann die auf Seite 7 angeführten Werthe.

---

## II.

### Theorie der Elektrolyse.

Ueber das Wesen der Elektrolyse weichen die Ansichten der Theoretiker noch sehr bedeutend ab; zur Zeit giebt es noch keine Theorie der elektrolytischen Erscheinungen, welche allen Einwürfen gegenüber genügende Aufklärung böte, wissen wir doch über die Elektricität selbst und die elektrischen Ströme noch nichts Positives. Doch seien hier kurz die Grundzüge der am meisten verbreiteten Theorie von Clausius nach »Poggendorf's Annalen« reproducirt, weil dieselbe

von allen wohl am ehesten genügt, uns über die elektro-chemischen Vorgänge Klarheit zu verschaffen.

Clausius nimmt an, dass die kleinsten Theile aller Körper in andauernder Bewegung begriffen sind, in festen Körpern sich um bestimmte Gleichgewichtslagen herumbewegen, in Flüssigkeiten aber, auch wenn sie scheinbar in Ruhe sind, sich doch fortwährend drehend, wälzend und aneinanderstossend von Ort zu Ort begeben, ohne auch an eine Rückkehr in frühere Lagen gebunden zu sein. Zusammengesetzte Flüssigkeiten bestehen aus Aggregaten von kleinsten Theilchen der Einzel-Elemente, aus Molekülen, deren Bestandtheile beim Auf-einanderstossen der Moleküle sich von einander trennen und mit anderen freigewordenen Stofftheilchen wieder zu Molekülen gleicher Art vereinigen können. Derartige Umwandlungen der Moleküle zusammengesetzter Flüssigkeiten, Zerlegung derselben in ihre Bestandtheile und Wiedervereinigung zu neuen gleichartigen Molekülen, haben wir uns also auch in den zusammengesetzten Flüssigkeiten zu denken, welche der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt werden. Während aber früher die Bewegungsrichtungen der Molekülbestandtheile vollkommen beliebig waren und sich daher nach allen Seiten ausgleichen mussten, zeigen jetzt die unter dem Einflusse des Stromes positiv elektrisch gewordenen Stofftheilchen mehr Neigung, sich nach der Kathode, und die negativ elektrisch gewordenen nach der Anode zu begeben, sind in Folge dessen schon als Kation- resp. Aniontheilchen aufzufassen. Ehe diese Ionen aber ihren Weg bis zur Kathode, bez. Anode zurückgelegt haben, werden sie je nach der Entfernung

noch mehr oder weniger häufig in der entgegengesetzten Richtung wandernden Anion- resp. Kationtheilchen begegnen und sich mit denselben wieder zu einem Molecül der zusammengesetzten Flüssigkeit vereinigen, auf so lange, bis sie, durch einen neuen Zusammenstoss ihres Molecüls mit anderen Molecülen wieder frei geworden, ihren Weg fortsetzen können. An der Kathode angelangt, findet das Kationtheilchen kein Aniontheilchen, mit dem es sich neuerdings zu einem Molecül des Elektrolytes vereinigen kann, und ebenso fehlt dem Aniontheilchen an der Anode zur Verbindung ein Kationtheilchen. Beide Ionen bleiben deshalb an ihren resp. Elektroden frei, während das Elektrolyt in der Mitte gar keine wahrnehmbare Veränderung erleidet.

Wie schon Eingangs bemerkt, gehört zur Zerlegung eines jeden Elektrolytes ein Strom von bestimmter Stärke, resp. eine bestimmte elektromotorische Kraft; erreicht der Strom diese Stärke nicht, so leitet ihn wohl das Elektrolyt, als Theil eines Stromkreises, nach dem Ohm'schen Gesetz, seiner Stärke entsprechend fort und es wird auch der oben geschilderten fortwährenden Umbildung der Molecüle des Elektrolytes ein gewisser Grad von Richtung ertheilt; doch werden die Ionen an den Elektroden nicht stark genug angezogen, um einer Verbindung mit den nächstgelegenen Ionentheilchen entgegengesetzter Polarität Widerstand leisten zu können. Die elektrische Anziehungskraft der entgegengesetzt geladenen Ionen bildet eben den Widerstand des Elektrolytes gegen den Durchgang des elektrischen Stromes und ruft einen, dem letzteren entgegengesetzt gerichteten, sogenannten Polarisationsstrom hervor,

welcher, wie wir weiter unten sehen werden, bei der Bildung von Secundär-Batterien oder Accumulatoren eine so grosse Rolle spielt. Häufen sich an den Elektroden Ionen in solchem Masse an, dass der dadurch hervorgerufene Polarisationsstrom beobachtet werden kann, so bezeichnet man den betreffenden Zustand der Elektroden als polarisirt. —

Maxwell benützt den Polarisationsstrom, um zu entscheiden, ob ein Körper zur Classe der Elektrolyte gehört oder nicht. Er schaltet denselben, indem er Platinstreifen als Elektroden benützt, einige Zeit in den Stromkreis ein und verbindet ihn unmittelbar nach seiner Ausschaltung mit einem Galvanometer. Zeigt der letztere einen dem ersten Strom entgegengerichteten Strom an, so hat man den Beweis, dass jener Strom die Substanz elektrolytisch zersetzt und ihre Ionen an den bezüglichen Elektroden angehäuft hat. Diese Methode reicht selbst da aus, wo man durch chemische Untersuchungen nur schwer die Anwesenheit der Ionen an den Elektroden nachweisen kann. —

Die vorstehend entwickelte Clausius'sche Theorie genügt vollkommen, um sich eine Vorstellung vom Wesen und Wirken des elektrischen Stromes zu machen, erklärt auch, weshalb ein und derselbe Körper die Elektricität leitet und wieder nicht leitet, je nachdem er sich im festen oder flüssigen Zustande befindet, denn die Leitungsfähigkeit eines Elektrolytes ist an den flüssigen, d. i. geschmolzenen oder gelösten Zustand gebunden, weil nur in diesem seine kleinsten Theilchen Ortsveränderungen vornehmen können. Will man aber an Hand derselben tiefer in das Wesen der Elektro-

lyse und der elektrischen Ströme eindringen, so ergeben sich alsbald grosse Schwierigkeiten, deren Behebung von den Widersachern der Clausius'schen Theorie für unmöglich erklärt, und von ihren Anhängern bisher noch nicht erreicht worden ist. Einstweilen und in Ermangelung eines Besseren ist dieselbe für unsere Zwecke vollkommen hinreichend. —

Wir lassen hier noch Einiges über wichtigere elektrolytische und Polarisations-Erscheinungen bei elektrolytischen Processen folgen.

Lossier nimmt an, dass sich durch die Bewegung der polarisirten Moleküle eines Elektrolytes im Innern des letzteren Inductionsströme bilden, resp. eine dem Strome entgegengerichtete elektromotorische Kraft entsteht, und will dieselbe bei Umkehrung des Stromes einer Kette oder mehrerer Zersetzungszellen, nachdem er einen Endwerth erreicht hat, an dem gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometern nachweisen. Guillaume hat indessen bei Vergleichung des Ausschlages des Galvanometers in den verschiedenen Fällen den vermeintlichen Reactionstrom jedenfalls viel kleiner gefunden, als den von der Polarisation der Elektroden herrührenden Strom. Er weist durch Rechnung nach, dass die Voraussetzungen des Herrn Lossier Widersprüche enthalten. —

Elektrolysiert man schwefelsaures Natron ( $Na_2 SO_4$ ) in einer Röhre von U-Form oder in einer, von einer porösen Wand durchsetzten Schale, so entwickelt sich an der Anode Sauerstoff und  $SO_3$ , an der Kathode Natriumoxyd und Wasserstoff. Zersetzt man dieselbe Substanz aber im gewöhnlichen Bade, so lässt sich an

der Anode nur Sauerstoff, an der Kathode nur Wasserstoff beobachten, also genau dieselben Stoffe und auch genau dieselben Quantitäten, als wenn einfach verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt gedient hätte. Es sind also in diesem Falle die Substanzen, welche man an den Elektroden vorfindet, nicht die Ionen der Elektrolyse, sondern secundäre Producte dieser in ihrer chemischen Einwirkung auf das Elektrolyt. Nach der früheren Theorie der Salze könnte man annehmen, dass einmal das Natriumsulfat in  $Na_2O$  und  $SO_3$  und dann noch die Löseflüssigkeit, das Wasser, in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt würden. Dann müsste aber derselbe Strom, welcher in verdünnter Schwefelsäure nur ein Aequivalent Wasser zersetzt, im Natriumsulfat ausserdem noch ein Aequivalent schwefelsaures Natron zerlegen, was dem Gesetze der elektrochemischen Aequivalente widerspricht.

Es ist deshalb richtiger, von der Formel  $SO_4 + Na_2$  auszugehen und anzunehmen, dass  $SO_4$  nach der Anode geht, dort frei wird und sofort in  $SO_3$  und  $O$  zerfällt, während sich gleichzeitig das Natrium nach der Kathode begiebt und daselbst das Lösungswasser zerlegt, ein Aequivalent Natriumoxyd  $Na_2O$  und zwei Aequivalente Wasser bildend. Es sind also in diesem Falle  $SO_4$  und  $Na_2$  die Ionen, während an den Elektroden Sauerstoff und Wasserstoff auftreten. —

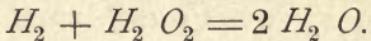
Ueber die elektrolytischen Eigenschaften vieler Körper ist man heute noch sehr im Unklaren, so z. B. weiss man nicht sicher, ob reines Wasser ein Elektrolyt ist oder nicht. Seine Leistungsfähigkeit wird durch die geringsten Spuren einer fremden Beimischung bedeu-

tend erhöht und deshalb weichen auch die von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Resultate für die Leitungsfähigkeit des Wassers sehr von einander ab, dass man keines derselben als zuverlässig ansehen kann. Gegen die bisherige Annahme, dass Wasser ein Elektrolyt sei (in den meisten Lehrbüchern wird es sogar als typisches Beispiel für die Elektrolyse benutzt), spricht jedenfalls der Umstand, dass mit seiner Reinheit auch der Widerstand gegen die elektrolytische Leitung wächst. Aus diesen und anderen Gründen ist es mindestens zweifelhaft, ob Wasser in reinem Zustande überhaupt die Elektricität zu leiten vermag.

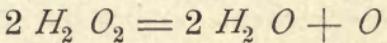
Die Thatsache aber, dass nicht alle chemischen Verbindungen auch Elektrolyte sind, beweist, dass die chemischen Verbindungen noch an andere complicirtere Vorbedingungen gebunden sind als elektrische Erscheinungen. So wird die Verbindung zweier Metalle, selbst wenn beide gute Leiter sind und selbst wenn sie in der Spannungsreihe für Contact-Elektricität genügend weit auseinander liegen, von einem Strome auch dann nicht zerlegt, wenn sie geschmolzen ist. Die meisten Verbindungen von Substanzen, die in andere Substanzen als Anionen eingehen, sind Nichtleiter, also auch keine Elektrolyte. Ferner giebt es auch eine Anzahl von Verbindungen, welche aus denselben Stoffen, wenn auch nicht in aequivalenten Verhältnissen, wie Elektrolyte zusammengesetzt sind, und die auch nicht zu den Elektrolyten gehören. —

Eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd kann auf zweifache Weise der Elektrolyse unterzogen werden. Bei ausreichender elektromotorischer Kraft werden

Sauerstoff und Wasserstoff an den beiden Elektroden abgeschieden, bei schwacher elektromotorischer Kraft aber, wie sie z. B. ein Zink-Cadmium-Element liefert, wird nur Sauerstoff abgeschieden und kein Wasserstoff an der negativen Elektrode entwickelt. Unter diesen Umständen ähnelt die Elektrolyse der freiwilligen Zersetzung von Superoxyd, beschleunigt durch die Einwirkung des elektrischen Stromes. Es findet daher entweder eine Zerlegung des Wasserstoffsuperoxydes in Sauerstoff und Wasserstoff, oder, was wahrscheinlicher, es findet eine secundäre Reaction statt, indem sich der ausgeschiedene Wasserstoff mit unzersetzt Wasserstoffsuperoxyd verbindet und 2 Moleküle Wasser bildet.



Jedenfalls ist das schliessliche Resultat



Wärme lösend; es entwickelt 46 Cal., denn  $H_2 O_2 = H_2 + O_2$  absorbirt 47·4 Cal., während  $H_2 + H_2 O_2 = 2 H_2 O$  90·6 Cal. entwickelt. Folglich kann auch diese Form der Elektrolyse durch eine beliebige schwache elektromotorische Kraft ausgeführt werden. Wenn die letztere nur der einer Daniell-Zelle gleichkommt, wird sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff abgeschieden und die gleichzeitige Entwicklung beider Gase geht um so intensiver vor sich, je stärker die elektromotorische Kraft wird. Die elektromotorische Kraft einer Daniell-Zelle ist das Resultat einer Reaction, welche 49 Cal. entwickelt, also etwas mehr als durch die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in seine Elemente absorbirt wird. — Ob nun erst die obenerwähnte Trennung des Superoxydes in Sauerstoff und Wasserstoff stattfindet

oder nicht, in diesem, wie in allen anderen elektrolytischen Fällen, kommen nur die endlichen und Schlussforderungen für die Berechnung des Minimums elektromotorischer Kraft in Betracht. Aus demselben Grunde ändert auch die Gegenwart von verdünnter Säure nichts an dem Resultat. Dass beide Processe der Elektrolyse gleichzeitig stattfinden können, hat Berthelot schon für Eisen- und Mangansulfate nachgewiesen, durch die Veränderung im Verhältniss der entwickelten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen. Mit grösserer elektromotorischer Kraft, welche zur Zersetzung von Wasser ausreicht, wird die Zersetzung eine vollkommene sein, und das Verhältniss des entwickelten Wasserstoffes zum Sauerstoff bessert sich in dem Fortschreiten der Elektrolyse des Wassers.

Um zu untersuchen, ob bei der Elektrolyse von Salzlösungen das Salz oder das Wasser allein oder aber beide gleichzeitig eine Zersetzung erleiden, führte G. Janecek Zersetzungswässeriger Chlorkalium-Lösungen aus, wobei sich ergab, dass die Menge des in der Zelle ausgeschiedenen Kaliums geringer ist als die des Silbers aus geschmolzenem Silbernitrat im Voltameter, was unter Berücksichtigung des Faraday'schen Gesetzes nur dann möglich ist, wenn auch das Lösungsmittel primär zersetzt wird.

Jeder einen Querschnitt eines Elektrolytes passirenden Einheit des elektrischen Stromes entspricht die Zersetzung eines elektrochemischen Aequivalentes sowohl des Elektrolytes als auch der Lösung in den Elementen der erregenden Batterie. Die dabei verbrauchte mechanische Kraft lässt sich dadurch bestimmen, dass man

sie in Wärme umsetzt, diese misst und mit dem mechanischen Wärme-Aequivalent multiplizirt. Indessen ist nach Joule die in den Zellen einer Batterie entwickelte Wärmemenge kleiner, als den bezüglichen chemischen Proessen nach eigentlich zu erwarten stünde, die fehlende Wärmemenge findet sich aber vollständig in dem Verbindungsdräht der Batterie. Das Verhältniss der in der Zelle entwickelten zu der im Draht auftretenden Wärme steht im umgekehrten Verhältniss zu den Widerständen beider gegen den Durchgang des Stromes.

Jeder durch den Draht gehenden Elektricitäts-Einheit entspricht die Zersetzung eines elektrochemischen Aequivalentes, daher kann die erstere durch die elektromotorische Kraft gemessen werden; da aber auch die Wärmemenge der Zersetzung eines elektrochemischen Aequivalentes entspricht, so ergiebt sich der Thomson-sche Satz:

Die elektromotorische Kraft eines elektrochemischen Apparates ist im absoluten Mass gleich dem mechanischen Aequivalent der chemischen Action, welcher ein elektrochemisches Aequivalent der in dem Apparat enthaltenen Flüssigkeit unterliegt.

Die elektromotorische Kraft eines in verdünnte Salzsäure getauchten Zink-Kohle-Elementes nimmt nach einer Mittheilung von M. Berthelot in Folge der Polarisation sehr rasch ab; proportionales Verhalten zeigt sich in dem chemischen Effect dieses Elementes. Die im Schliessungsmoment sich ergebende elektromotorische Kraft (1 Zink-Kohle-Element = 1.37 Daniell) nimmt rasch ab, zeigt jedoch nach kurzem einen ziemlich con-

stanten Werth. Oeffnet man nun nach bestimmten Zeit-intervallen den Stromkreis des Zink-Kohle-Elementes, so zeigen sich folgende Werthe:

1. Zu Beginn der Reaction:

Zink-Kohle-Element: Zink-Platin-Element = 1·76 : 1

» Daniell 1·29 : 1

» = Daniell + Zink-Cadmium-Element.

2. Nach einigen Minuten:

Zink-Kohle-Element: Daniell = 0·995 : 1

2 Zink-Kohle-Elemente < 3 Zink-Platin-Elemente.

3. Nach einigen Stunden:

Zink-Kohle-Element: Daniell = 0·83 : 1

» = Zink-Platin-Element.

4. Nach 36 Stunden:

2 Zink-Kohle-Elemente: < 1 Daniell.

Beim Wiedereröffnen des einige Zeit geschlossenen Stromkreises zeigt sich eine kleine Zunahme der elektromotorischen Kraft; war dieselbe z. B. während einiger Minuten geschlossen und wird dann unterbrochen, um zum Vergleich mit einem Daniell'schen Element das Elektrometer einzuschalten, so ergiebt sich anfangs die Verhältnisszahl 0·67, welche nach kurzer Zeit auf 0·98 steigt. Das Zink-Kohle-Element erhält seine ursprüngliche elektromotorische Kraft wieder, wenn man Kohle und Thonzelle einige Stunden lang in öfters zu wechselndem frischen Wasser liegen lässt.

Die elektrolytische Reaction eines Zink-Kohle-Elementes ist theoretisch gleich einer inneren Energie von  $24\cdot5 \times 1\cdot3 = 32$  Cal. Die Praxis zeigt jedoch, dass z. B. zwei Zink-Kohle-Elemente, welche 64 Cal. leisten

sollten, eine gewisse Menge Pottaschesulfat zersetzen, dessen Elektrolyse nur 51·5 Cal. erfordert. Nach einigen Stunden, wo die elektromotorische Kraft von 2 Zink-Kohle-Elementen unter die von 2 Daniell (49 Cal.) gefallen ist, hat die Reaction auf Pottaschesulfat ihr Ende erreicht. Entsprechen diesen Elementen nur noch zwei Zink-Platin-Elemente (36—38 Cal.), so vermögen dieselben noch angesäuertes Wasser (34·5 Cal.) zu zersetzen. Um auf Pottaschesulfat zu reagiren, müssten dann zwei Zink-Cadmium-Elemente ( $38 \times 16 = 54$  Cal.) zu Hilfe gezogen werden. Wie ersichtlich, zeigt sich in der chemischen Wirksamkeit des Zink-Kohle-Elementes ein der elektromotorischen Kraft genau proportionales Verhalten. Die chemischen Reactionen, welche durch die elektromotorischen Kräfte verschiedener Elemente verursacht werden, sind nicht die gleichen; so zeigen sich zwei Zink-Platin-Elemente gegen Pottaschesulfat, welches von Zink-Kohle-Elementen zersetzt wird, indifferent.

Ueber den Einfluss der positiven Elektrode eines galvanischen Elementes auf seine chemische Leistung äusserte sich M. D. Tommasi kürzlich in einem Bericht an die Academie des sciences wie folgt:

»Ich habe bei meinen Arbeiten«, sagt er, »die eigenthümliche Thatsache constatirt, dass die elektromotorische Kraft\*) ein und desselben Elementes sehr verschieden ist, je nachdem seine positive Elektrode aus Platin oder Kohle besteht. Ein Element zum Beispiel, welches nicht im Stande sein würde, die Elektrolyse

\*) Dieser Ausdruck steht hier an Stelle des gleichwerthigen der chemischen Arbeit.

des Wassers oder einer Salzlösung hervorzurufen, es sei denn, dass die durch das Element freigewordenen Calorien an Werth den durch die elektrolytische Zersetzung erforderlichen Wärme-Einheiten überlegen wären, vorausgesetzt, dass seine positive Elektrode aus Platin bestünde, würde vollkommen zur Einleitung dieser Zersetzung genügen, wenn die elektropositive Elektrode aus Kohle bestünde. Da diese Thatsache in Anbetracht der Regeln, welche ich für die Beziehungen zwischen den durch die Säule freigewordenen und den durch die elektrolytische Zersetzung verbrauchten Calorien aufstellen möchte, von der grössten Wichtigkeit ist, habe ich dieselbe in ihren Details etwas specieller prüfen wollen und bin daher zu den folgenden Resultaten gelangt.«

»Ein Element von Magnesium, Platin und verdünnter Schwefelsäure, sollte nach dem Verhältniss der Wärme-Einheiten im Stande sein, Wasser zu zersetzen; es ist nämlich die Zahl der durch die Einwirkung des Magnesiums auf die verdünnte Schwefelsäure entwickelten Wärme-Einheiten (112) grösser als die Zahl (69) der zur Zersetzung von  $H_2 O$  erforderlichen Calorien. Trotzdem findet die Zersetzung nicht statt, und auch dann nicht, wenn man das Platin der Säule durch Kupfer oder Silber ersetzt. Verwendet man aber als positive Elektrode für dies Element einen Cylinder von Graphit oder Knochenkohle, so tritt sofort die Elektrolyse des Wassers ein.«

»Nach Berthelot (Comptes rendus du 7. November 1881) können zwei Elemente von Zink-Platin mit verdünnter Schwefelsäure eine Lösung von schwefel-

saurem Kali nicht zersetzen. Dagegen habe ich durch Anwendung zweier Elemente aus Zink-Kohle mit verdünnter Schwefelsäure die Elektrolyse einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali unter sehr starker Gasentwicklung an beiden Platin-Elektroden und Ansammlung der Säure an der positiven und Basis an der negativen Elektrode zersetzen können und zwar binnen wenigen Minuten bei gewöhnlicher Temperatur. Man bedarf nach Berthelot mindestens 103 Calorien zur Elektrolyse einer Lösung von schwefelsaurem Kali, während ich dieselbe Zersetzung mit 76 und selbst noch weniger Calorien bewirkte, nämlich durch Anwendung zweier Zink-Kohle-Elemente in verdünnter Salzsäure, welche 69·8 Calorien entwickelten, durch die Einwirkung von je einem Molecül amalgamirten Zinks auf die verdünnte Salzsäure. Sogar ein einziges Element von Zink-Kohle und verdünnter Schwefelsäure reicht aus, schwefelsaures Kali zu zerlegen, wenn die Elektrode des Voltameters aus Kupfer besteht; aber diese Zersetzung findet nicht statt, wenn diese Elektrode aus Silber besteht.«

»Ich habe mehrere Salze der Elektrolyse unterworfen, und bin dabei in folgender Weise vorgegangen. Die Salzlösungen erhielten einen Ueberschuss von Salz, die Platindrähte des Voltameters hatten 0·4 Mm. Durchmesser und tauchten auf 300—400 Mm. in die Flüssigkeit. Die Kohlen-Elektroden bestanden aus sibirischem Graphit oder aus Knochenkohle, welche vorher in einer geschlossenen Flasche mit Luft, Stickstoff oder noch besser Kohlensäure zu Rothglühhitze erwärmt und langsam erkaltet war. Um gute Resultate zu erzielen,

muss die Kohle oder der Graphit mindestens 6 Stunden in Berührung mit der Kohlensäure bleiben. Das Vorhandensein dieses Gases in den Poren der Kohle hat nur den Zweck, die Polarisation zu verzögern und in Folge dessen die Wirkung intensiver zu machen und ihr eine längere Dauer zu verleihen.«

Im Weiteren giebt Tommasi ein langes Tableau der Resultate, welche er bei seinen Versuchen erzielte, zu denen er sich zweier Elemente von Zink-Kohle und verdünnter Schwefelsäure von 77·4 Calorien bediente. Diese beiden Elemente bewirkten die Elektrolyse einer Reihe von Salzen, deren Zersetzung nach allgemeiner Ansicht den Aufwand einer weit grösseren Anzahl von Calorien erforderlich gemacht hätten.

Zur Lösung dieser anscheinenden Widersprüche machte Berthelot der Akademie folgende Bemerkungen.

»Ein Zink-Kohle-Element kann bezüglich Berechnung des Wärmequantums, welches durch die, den Voltaischen Strom hervorruifenden Reactionen entwickelt wird, nicht als einem Zink-Platin-Elemente gleichwerthig erachtet werden. Denn die durch Wechselwirkung von Zink und Säure in Gegenwart der Kohle entwickelte Wärme kommt nicht allein in Betracht. Die Kohle ruft unter den erwähnten Verhältnissen eigene und zum Theil sehr complicirte Wirkungen hervor. Sie absorbirt Wasserstoff, Sauerstoff und übt auch anderweit, sowohl durch ihren Kohlenstoff als auch durch ihre fremden Beimengungen verschiedenartigsten Einfluss aus. Dies zeigen deutlich Becquerel's Untersuchungen über die elektromotorische Kraft solcher Elemente.«

»Ich möchte hinzufügen, dass die den elektrolytischen Reactionen entsprechenden Wärmewirkungen nur durch die Verdünnung der Flüssigkeiten hervorgerufen werden. Die Wirkungen, welche in gesättigten Salzlösungen durch die Trennung sehr geringer Mengen von Säuren und Basen entstehen, können, in Folge der Veränderungen im Concentrationsgrade und secundärer Reactionen, nicht so genau ziffermäßig festgestellt werden. Die Principien des Calculs sind wohl dieselben, aber die Voraussetzungen sind mangelhaft.«

Wir geben weiter unten die von hervorragenden Elektrikern angegebenen elektromotorischen Kräfte verschiedener galvanischer Batterien und lassen hier zunächst noch eine von Deprez in »La lumière électrique« gegebene Berechnung der durch Elektrolyse verbrauchten Arbeit folgen.

Deprez bezeichnet mit:  $I$  die Intensität des Stromes, welcher die Zersetzung bewirkt,  $\Sigma$  das chemische Aequivalent des zu zersetzenen Stoffes (Wasserstoff = 1),  $e$  die durch die Zersetzung an den Elektroden entwickelte elektromotorische Gegenkraft,  $r$  den Widerstand des ganzen Stromkreises, einschliesslich der elektrolytischen Lösung. — Die Intensität, die elektromotorische Kraft und der Widerstand sind in absoluten Einheiten, d. h. in Ampères, Volts und Ohms ausgedrückt. Die in einer Secunde durch die elektromotorische Gegenkraft des Elektrolytes entwickelte Arbeit entspricht dem Ausdruck  $\frac{eI}{g}$ . Die beim Durchgang des Stromes durch das Bad in Form von Wärme abgegebene Arbeit ist andererseits  $= \frac{rI^2}{g}$ , so dass die Arbeit

einer Secunde also gleich ist

$$\frac{e I + r I^2}{g}$$

und pro Stunde

$$\frac{3600}{g} (e I + r I^2)$$

Nun wissen wir, dass die durch einen Strom von 1 Ampère in einem Silberbade niedergeschlagene Silbermenge pro Stunde ungefähr 0.004 Kgr. beträgt, und nach dem Faraday'schen Gesetz findet sich die Menge eines beliebigen anderen durch die Intensität von 1 Ampère in der Stunde niedergeschlagenen Metalls, da das chemische Aequivalent des Silbers gleich 108 ist, durch den Ausdruck

$$0.004 \times \frac{\Sigma}{108}$$

repräsentirt, und für die Intensität  $I$  ergiebt sich

$$0.004 \frac{\Sigma}{108} I = p$$

oder

$$I = \frac{27000 p}{\Sigma}$$

Substituiren wir für  $I$  den oben angegebenen Werth, so erhalten wir für die während einer Stunde entwickelte Totalarbeit den Ausdruck

$$T = \frac{97200000 p e}{g \Sigma} + \frac{729000000 r p^2}{g \Sigma^2}$$

oder indem wir  $g$  durch seinen Werth = 9.81 ersetzen

$$\frac{T}{p} = 9910000 \frac{e}{\Sigma} + 74310000 \frac{r p}{\Sigma^2}$$

welche Gleichung die durch Fällung von 1 Kgr. des in Frage stehenden Metalls absorbirte Arbeit vorstellt.

Man sieht, dass die zur Zersetzung von 1 Kgr. des Elektrolytes erforderliche Arbeit mit der Geschwindigkeit der Zersetzung zunimmt. Wenn wir also diese sehr gering und den Widerstand des Bades sehr klein annehmen, lässt sich der zweite Ausdruck der letzteren Formel vernachlässigen und man erhält als untere Grenze der Arbeit

$$\frac{T}{p} = 9910000 \frac{e}{\Sigma} \text{ Kilogramm-Meter.}$$

Wenden wir diesen Ausdruck auf die Zersetzung des Wassers an, so würde für  $\Sigma = 9$  und für  $e = 1.75$  (nach Blavier) zu setzen sein, und daraus ergiebt sich

$$\frac{T}{p} = 1925000 \text{ Kilogramm-Meter.}$$

Diese Zahl stimmt nicht mit derjenigen, welche man aus der durch die Verbindung von  $\frac{1}{9}$  Kgr. Wasserstoff mit  $\frac{8}{9}$  Kgr. Sauerstoff entwickelten Wärmemenge ableitet. Es kann dies zu der Anschauung führen, dass die Zahl 1.75 nicht genau ist, oder dass die beiden, durch die Zersetzung des Wassers entstandenen Gase sich, in Folge des Durchganges des elektrischen Stromes, in einem besonderen, abnormen Molecularzustand befinden. In der That findet man bei der Berechnung des mechanischen Aequivalentes der während der Bildung eines Kilogramms Wasser entwickelten Wärmemenge die Zahl 1636000 Kilogramm-Meter.

Der Unterschied zwischen dieser Zahl und der weiter oben berechneten beträgt 289000 Kilogramm-Meter, ist also ein sehr beträchtlicher, und es wäre von hohem Interesse, genau zu wissen, welchen Ursachen derselbe zuzuschreiben ist. —

### III.

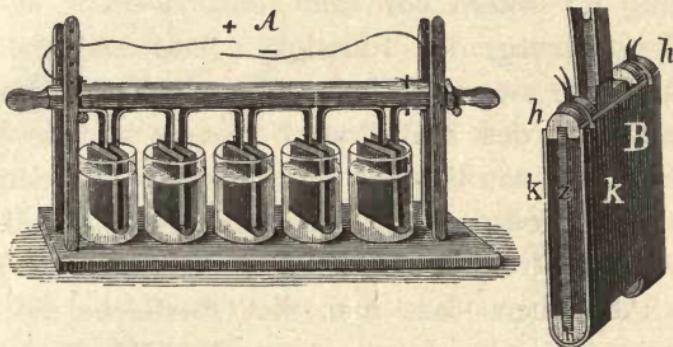
## Galvanische Elemente und Thermo-Säulen, die sich für elektrolytische Zwecke eignen.

Es kommen für elektrolytische Operationen hauptsächlich drei Gattungen von Erzeugern der elektrischen Ströme in Betracht und je nach dem Umfang der vorzunehmenden Arbeit zur Anwendung. Für Laboratoriumszwecke, kleinere und seltener vorkommende galvanoplastische Arbeiten bedient man sich neben galvanischen Batterien auch mit Vortheil thermoelektrischer Säulen, für grosse Ausführungen genügen auch erstere nicht mehr recht und eignen sich besser elektrische Maschinen. Trotz der grossen Vortheile der letztgenannten Vorrichtungen bedient man sich heute noch in den zahlreichsten Fällen der galvanischen Batterien, und gehen wir deshalb auf diese etwas näher ein.

Die Urform der galvanischen Batterie, die Volta-sche Säule besteht aus Zink- und Kupferplatten, die zwischen zwei Glasstäbchen aufgeschichtet und durch mit Kochsalzlösung oder sehr verdünnter Schwefelsäure getränkte Pappe- oder Tuchscheiben geschieden werden. Das Ganze ist so angeordnet, dass entweder ganz unten

eine den positiven Pol repräsentirende Zink- und ganz oben eine dem negativen Pol entsprechende Kupferplatte liegt, oder umgekehrt oben eine Zink- und unten eine Kupferplatte. — Volta's Tassen- oder Becherapparat (Fig. 2 A) behob den Uebelstand, dass durch den Druck der Metallplatten die Feuchtigkeit des zwischenliegenden Leiters und damit die Leitfähigkeit vermindert wird, indem jedes einzelne Element der Säule in einem besonderen Behälter liegt; doch sind diese und andere Modificationen heute nicht mehr im Gebrauch.

Fig. 2.



Ein ebenfalls älteres Element, die Hare'sche Spirale, besteht aus zwei parallelen Platten von Kupfer und Zink, welche spiralförmig um einander gewickelt und von einander isolirt sind; diese Spirale, mit Handgriff versehen, wird in ein Standglas mit verdünnter Schwefelsäure (1:10—12) eingestellt. — Keiser & Schmidt, Berlin, Johannesstrasse 20, liefern solche Apparate mit  $1\frac{1}{2}$  Qu.-Mtr. wirksamer Oberfläche zu Rm. 50.— per Stück. — Bei Wollaston's Elementen ist eine Kupferplatte *k* (Fig 2 B) um eine Zinkplatte *z* gebogen und von dieser durch Holzstücke *h* isolirt, steht in

einem vierkantigen Standglas mit wie oben verdünnter Schwefelsäure und kostet bei genannter Firma in 200 Mm. Höhe Rm. 6.— Bagration steckte die Platten in mit Wasser getränkten Sandmasse und erzielte dadurch die Möglichkeit, den Apparat zu transportiren, ohne Flüssigkeit zu verlieren; ähnliche Constructionen findet man heute noch vereinzelt in England für Telegraphenbetrieb.

Bei allen diesen Apparaten nimmt die Stromstärke mehr oder weniger rasch ab, einmal in Folge der chemischen Arbeit, welche auch während der Unterbrechung im Innern vor sich geht, zweitens in Folge der Veränderung der Flüssigkeit und endlich durch Polarisation. Ersteren Uebelstand, welcher auf den Verunreinigungen des Zinks durch andere Metalle beruht — man nimmt nämlich an, dass dieselben mit dem Zink lauter kleine Volta'sche Säulen mit natürlicherweise geschlossenem Stromkreise bilden — hat man mit Erfolg dadurch behoben, dass man die Oberfläche des Zinks durch Amalgamiren homogen mache. An dieser Oberfläche haften die bei unterbrochenem Strome sich entwickelnden Wasserstoffbläschen so fest, dass dieselbe binnen Kurzem wie mit einem Schleier von Wasserstoff überzogen erscheint, welcher die Berührung und weitere Einwirkung der Flüssigkeit verhindert. Das Amalgamiren schützt gleichzeitig das Zink vor unnützer Verzehrung während der Unterbrechung des Stromes und erfolgt am besten und gleichmässigsten, indem man es in eine Lösung von 8 Theilen Quecksilberchlorid in 10 Theilen Salzsäure und 100 Theilen Wasser taucht und etwas abreibt. — Schade empfiehlt, ein auf zwei Querleisten

ruhendes, aufrecht stehendes, inwendig ausgepichtes Holzgefäß zu verwenden, dessen Oeffnung gerade nur so tief, lang und breit ist, dass man eine Zinkplatte willig darin ein senken kann. Dies Gefäß wird ca.  $\frac{1}{3}$  mit Quecksilber gefüllt; beim Eischen der, 2—3 Minuten in verdünnter Schwefelsäure vorgebeizten Platten tritt das Quecksilber nach oben und überzieht dieselben.

Die Veränderung der Flüssigkeit besteht im allmählichen Ersatz ihres Wasserstoffes durch Zink; man kann dieselbe bedeutend reduciren, indem man statt angesäuerten Wassers gerade eine Lösung von Zinksulfat anwendet und Anordnung trifft, dass die Flüssigkeit sich continuirlich oder periodisch erneuert. — Ueber den Einfluss der Polarisation haben wir schon früher gesprochen. Man kann demselben wohl vorübergehend abhelfen, indem man die Gasbläschen mit einem Pinsel von der Elektrode entfernt; besser aber wählt man statt polirter Platten solche mit rauher Oberfläche, an denen die Gasblasen weniger fest haften; so z. B. nimmt der Strom bei Verwendung elektrolytischer Kupferplatten weniger rasch ab, indem die Gasblasen sich von deren rauher Oberfläche leichter ablösen. — Smee präparirt für seine Säule Silber- oder Platinplatten, indem er sie in ein mit angesäuertem Wasser gefülltes Glas- oder Thongefäß bringt und etwas Platinchlorür zusetzt; in dem nämlichen Gefäß steht eine poröse Zelle, die ein Stück Zink in angesäuertem Wasser enthält. Zwischen dem Zink und der zu präparirenden Platte wird dann durch einen metallischen Schliessbogen aussen eine Verbindung hergestellt. An den so präparirten, wie mit einem schwarzen Pulver überzogenen, unebenen Flächen der

mit einer amalgamirten Zinkplatte in angesäuertem Wasser stehenden Silber- oder Platinplatte entwickeln sich die Gasblasen sehr leicht und vermindern die Wirkungen der Polarisation längere Zeit um ein Bedeudendes. Keiser & Schmidt liefern Smee'sche Elemente in vier Grössen mit 11, 12, 16 und 20 Cm. hohem, 6, 9, 10 und 10 Cm. weitem Standglas zu 5, 10, 15 und 20 Mark per Stück.

Gänzlich vermeiden kann man die Polarisation nur dadurch, dass die Wasserstoff ausscheidende Platte mit einer durch Wasserstoff reducirebaren Lösung umgeben ist, dass also in jedem Element zwei verschiedene Flüssigkeiten verwendet werden, wie wir dies früher bei dem in Fig. 1 abgebildeten, 1836 erfundenen Daniell-Element gesehen haben. Das letztere liefert bei guter Instandhaltung einen sehr constanten Strom. In der Kupfervitriol-Lösung ist an geeigneter Stelle ein Gefäss mit Kupfervitriol-Krystallen einzusetzen, durch deren Auflösung sich die Flüssigkeit stets auf dem richtigen Sättigungsgrad erhält. Nach Bedarf sind diese Krystalle durch frische zu ersetzen, während vom Zinkvitriol jeden Tag ein Quantum entfernt und durch Wasser ersetzt werden muss, um die angemessene Sättigung aufrecht zu erhalten. Die Ränder des porösen und des äusseren Glasgefäßes müssen von salzigen Niederschlägen frei gehalten werden, da dieselben leicht störende Verbindungen eingehen und die Klemmschrauben verderben. Der Kupfervitriol sollte kein Eisen enthalten und eventuell durch Zusatz von Ammoniak und Filtriren von demselben befreit werden. Um einen Niederschlag von metallischem Kupfer auf den Wänden des porösen

Cylinders und dadurch hervorgerufenes Rissigwerden des letzteren zu verhindern, muss er vor einer Berührung mit dem Zink bewahrt werden und darf nicht auf dem Boden des äusseren Gefässes aufstehen. Ein grosser Uebelstand Daniell'scher Batterien, neben dem der lästigen Arbeit des häufigen Erneuerns der Flüssigkeit, besteht darin, dass Theile der Kupfervitriol-Lösung allmählich in Folge der Osmose in die Zinkvitriol-Lösung dringen, dort zersetzt werden und auf dem Zink einen Kupferniederschlag erzeugen.

Keiser & Schmidt fertigen Daniell'sche Elemente in 4 Grössen von 10, 12·5, 19·5 und 25 Cm. Höhe und zum Preise von Rm. 1·50, 2·25, 3·5 und resp. 6 für das vollständige, aus Glas-, Kupfer- und Thoncylinder, sowie Zinkkreuz bestehende Element; ferner eine transportable Form von 12 Cm. Höhe zu Rm. 2·50, bei welcher Zink- und Kupfercylinder in einem Korbdeckel, der zugleich Standglas und Thoncylinder einschliesst, eingelassen sind. Für das Ansetzen wird folgende Vorschrift gegeben: In das Standglas werden Kupfer- und Thoncylinder mit Zinkkreuz eingestellt, Kupfervitriol in erbsengrossen Stücken gefüllt und Wasser aufgegossen; in den Thoncylinder kommt Schwefelsäure mit dem 20fachen Quantum Wasser verdünnt. Uebrigens wird auch die umgekehrte Anordnung geliefert, nach welcher Kupferpol und Kupfervitriol in den Thoncylinder, Zinkpol in Form eines Ringes und angesäuertes Wasser in das Standglas kommt. — G. Wehr, Berlin SW., Ritterstrasse 49, liefert ebenfalls 25 Cm. hohe Elemente zu obigem Preis und 15 Cm. hohe zu Rm. 3. Beide Firmen liefern auch alle

Einzeltheile und in allen Fällen wird für Endpolschraube des Zinkkreuzes 30 Pf. extra berechnet.

Grove setzte 1839 an Stelle des Kupfers Platin und an Stelle der Kupferlösung concentrirte Salpetersäure (wenigstens 30° B.); hierbei verbindet sich der am Platinpol frei werdende Wasserstoff mit einem Theil der Salpetersäure zu Wasser und dampfförmig entweichender Untersalpetersäure. Die elektromotorische Kraft des Grove-Elementes ist Anfangs bei gleichen Dimensionen doppelt so gross, aber lange nicht so constant als die des Daniell-Elementes, da die Flüssigkeit des Platinpoles sich verändert, durch Bildung von Wasser verdünnt wird; man kann dem aber entgegenwirken durch Zusatz concentrirter Schwefelsäure, welche das gebildete Wasser an sich zieht. Den äusserst nachtheiligen Einfluss der Säuredämpfe auf die Gesundheit der Arbeiter und alle im Arbeitsraume befindlichen blanken Metalltheile, hat man durch Anhäufungen von ungelöschem Kalk um das Element und Zudecken des Ganzen mit einem vielfach durchlöcherten Holzkasten vermindert.

Keiser & Schmidt liefern Grove'sche Elemente aus Standglas, Zinkcylinder und Thoncylinder mit Porzellandeckel, in den das S-förmig gebogene Platinblech eingelassen ist, und 2 Polschrauben in 3 Grössen mit 60, 100 und 160 Mm. langem, 40, 50 und 80 Mm. breitem Platinblech zu  $7\frac{1}{2}$ , 12 und 20 Mark. Ferner Batterien von 6 Elementen mittlerer Grösse in Eichenkasten, mit Polschrauben und Verbindungen zu 80 M. Elemente derselben Grösse mit Serpentindeckel und Platinableitung nach Poggendorf kosten: 15, 22 und

resp. 32 M. Endlich complete Batterien von 50 Elementen, 180 Cm. hoch, Zinkcylinder und Platinstreifen aneinander gelöhet, Thoncylinder, am oberen Rande glasirt, zu Rm. 500. —

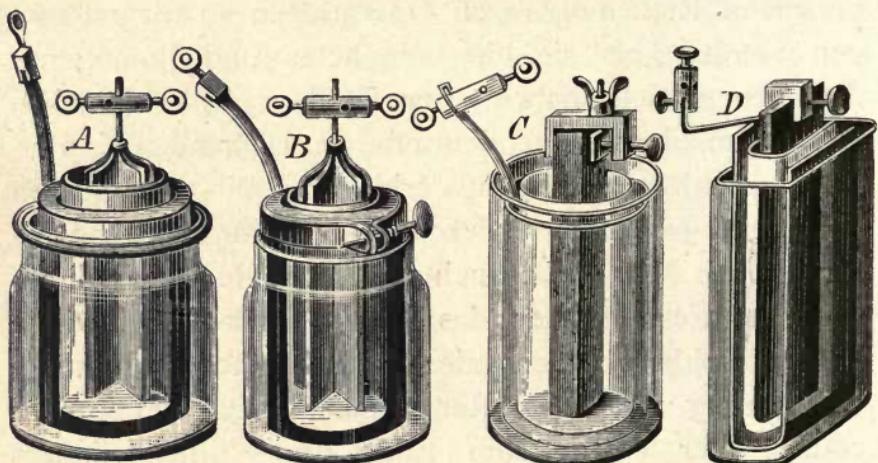
An Stelle des theuren Platins nahm Bunsen 1842 Retortenkohle, oder eigens aus Coakspulver und Theer geformte cylindrische Apparätkohle, welche dann getrocknet, mit Kohlenpulver bestreut und in den Formen ausgeglüht, nach dem Erkalten in eine Zucker- oder Theriaklösung getaucht, getrocknet, gegläht und derselben Reihenfolge von Operationen so oft unterzogen werden, bis sie ein compactes und homogenes Ansehen erreicht haben. Der Kohlencylinder ist oben von einem, durch eine Schraube anzuziehenden Kupfer-ring umschlossen, dessen Verbindung mit den anderen Cylindern der Batterie durch eine Klemmschraube bewirkt wird. Man stellt auch die Verbindung her durch einfaches Festklemmen des Drahtes mit einer Zwinge an den Kohlencylinder, oder presst in eine kegelförmige Aussparung am oberen Rande der Kohle einen Kupfer-conus, oder erzeugt am Ende des Kohlencylinders einen galvanoplastischen Kupferniederschlag und löhet den Leitungsdräht an diesem fest. Die elektromotorische Kraft der Bunsen-Batterie ist einer Grove'schen vollkommen gleich.

Es werden von diesen Kohle-Zink- oder Bunsenschen Elementen äusserst mannigfaltige Spielarten angefertigt, die sich theils auf die Anordnung der Kohle, resp. des Zinkes in der inneren oder äusseren Flüssigkeit, auf die äussere Ausstattung, zum Theil aber auch auf die Füllung beziehen, indem man die Salpetersäure

durch Schwefelsäure, Chromsäure u. s. w. ersetzt. — Michall & Panagiotis S. Azapis in Athen verwenden Quassiadecoc und Lösungen schwefelsauren Chinins (etwa 0·216 Gr. Chinin auf 36 Gr. Wasser) als äussere Flüssigkeit.

Fig. 3 zeigt Bunsen'sche Elemente nach Keiser & Schmidt. *A* ist mit hohlem Kohlencylinder und Bleifassung, *B* dasselbe, aber mit abnehmbarer Kupfer-

Fig. 3.



armatur, *C* ein Kohlenplatten-Element eigener Construction, mit prismaförmig geschliffenem Kohlepol aus Gasretortengraphit und mit abnehmbarer Messingarmatur, *D* ein Kohlenplatten-Element in 200 Cm. hohem viereckigen Glaskasten.

*A* wird in 2 Grössen angefertigt: Nr. 2*A* hat einen 170 Mm. hohen, 80 Mm. dicken Kohlencylinder und kostet Rm. 4, Nr. 4 misst resp. 110 und 75 Cm. und kostet Rm. 2·80; *B* in folgenden 10 Grössen:

	Nr. 00	0	1	2	2a	3	4	5	6	7
--	--------	---	---	---	----	---	---	---	---	---

Höhe des Kohlen-										
cylinders	420	310	210	190	170	130	110	80	80	50 Mm.
Durchmesser des										
Kohlencylinders	210	160	105	85	80	80	75	50	40	35 ,
Preis mit einfacher										
Kupferarmatur	29	17.5	5.75	4.85	4	3.25	2.8	2.25	2	1.5 M.
Preis mit abnehm-										
barer Kupferar-										
matur	31	19	6.5	5.35	4.5	3.75	3.25	M.		

### Elemente mit massiven Kohlencylindern (Rollen)

in 9 Sorten:

	Nr. 0	1	2	3	4	5	6	7	8
--	-------	---	---	---	---	---	---	---	---

Höhe der Kohlenrolle	42	32	21	21	21	16	14	10	7.5	Cm.
Durchm d. ,	13	8	7.5	5	4.5	5	4.5	4	3.5	,
Preis mit einfacher										
Kupferfassung	24	13	6.25	5.5	4.75	3.75	3.25	2.75	2	M.
Preis m. abnehmbarer										
Kupferfassung	25	14	7.25	6.0	5.25	4.25	3.50	3.10	2.25	,

### Fig. 3 C in 7 Grössen:

	Nr. A	A	B	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D	E
--	-------	---	---	----------------	----------------	---	---

Länge der Kohlenprismen	275	210	170	120	110	80	60 Mm.	
Breite ,		55	50	40	40	30	25	20 ,
Dicke ,		28	24	24	20	30	25	20 ,
Preis per Stück		9.5	6	5	3.75	3	2.25	1.75 M.

D kostet 200 Mm. hoch Rm. 9.— per Stück.

Andere deutsche Constructeure rechnen ihre Preisabstufungen auch wohl nach der Höhe des Glas-cylinders, zeigen aber sonst keine bemerkenswerthen Abweichungen.

Emil Louis Cloris Baudet verwendet zwei in einander gesetzte Thonbecher, die beide mit Salpeter-säure gefüllt werden und deren innerer die Kohle aufnimmt.

Eine sehr leitungsfähige und elektronegative Kohle erhält man nach Mauri auf folgende Weise. Reiner Schwefel wird mit gleichem Gewichtstheile feinst gepulverten Graphit gemischt und in einem eisernen Kessel

erhitzt, bis der Schwefel vollständig geschmolzen ist, wobei man dafür Sorge zu tragen hat, dass die Temperatur  $200^{\circ}$  nicht erreicht. Wenn die Masse ganz flüssig erscheint, wird dieselbe in eine Form von der gewünschten Grösse und Gestalt gegossen und sofort ein starker, zickzackförmig gebogener Kupferdraht bis auf ein kleines vorstehendes Stück eingesetzt. Die an der Luft langsam erkaltete Masse ist die zum Gebrauch fertige Kohle. Wird eine grössere Widerstandsfähigkeit verlangt, so hat man nur mehr Schwefel zu verwenden. Coakspulver, welches geringere Leitfähigkeit besitzt, kann den Graphit nicht ersetzen.

Was die Thoncylinder anbelangt, so ist es sehr wichtig, dass sie die richtige Porosität haben; sie sollen so weich sein, dass sie sich mit einem Federmesser ritzen lassen. Um sie zu probiren, giesst man Wasser hinein und beobachtet die Zeit, nach welcher dasselbe als Thau auf die Oberfläche durchsickert; entweicht das Wasser zu rasch, so sind sie unbrauchbar. Sehr gut ist es, den Boden und den aus der Flüssigkeit hervorragenden Theil zu firnissen oder mit Paraffin zu überziehen, um diese Partien undurchlässig zu machen. Auch sollte man den Boden mit Guttapercha-Umlagen versehen, um beim Auswechseln der Zellen das Einstossen der Böden zu vermeiden. Gebrauchte Zellen sollen nicht trocken, sondern unter Wasser aufbewahrt werden, damit die aufgesogenen Salze nicht auskry stallisiren und die Zelle zersprengen.

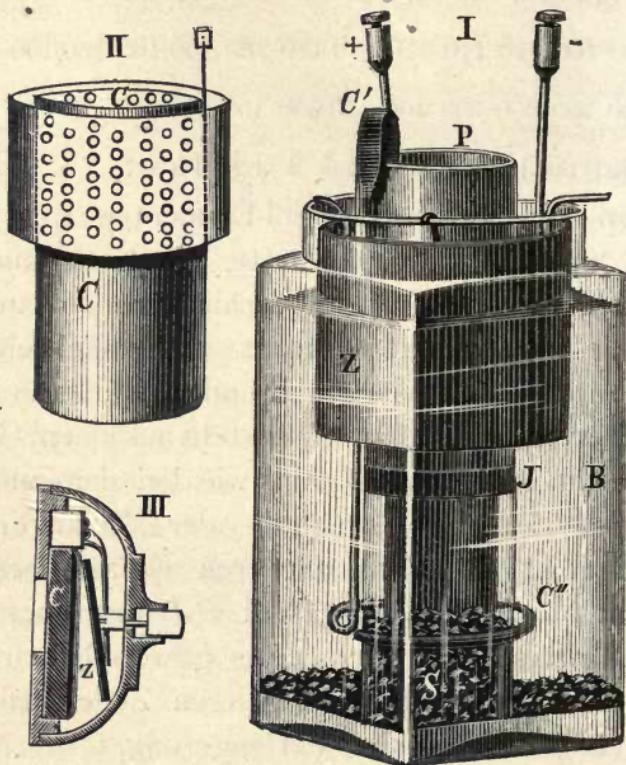
Die Thonwaarenfabrik Altenbach bei Wurzen-Leipzig von Eugen Hülsmann liefert folgende Grössen:

	Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Lichte														
Weite	50	50	60	60	65	65	75	75	80	80	85	85	Mm.	
Lichte														
Höhe	80	145	90	145	110	150	110	160	120	180	130	190	»	
Preis per														
Stück	0·12	0·20	0·18	0·25	0·22	0·28	0·25	0·35	0·28	0·40	0·32	0·45	M.	
	Nr.	13	14	15	16	17.	18	19	20	21	22	23	24	25
Lichte														
Weite	100	100	110	110	110	110	110	130	130	160	160	180	200	Mm.
Lichte														
Höhe	150	200	300	350	400	450	500	450	650	600	700	800	1000	»
Preis per														
Stück	0·45	0·60	1·2	1·5	2	2·5	3	3·25	4·5	5·5	7·5	9	10	M.

Von neuen Kupfervitriol-Elementen soll das in Fig. 4 I abgebildete, von Gaiffe, die Einwirkung des Zinkes auf das Kupfervitriol verhindern, so lange der Stromkreis nicht geschlossen ist, und gleichzeitig soll dasselbe einen gleichmässigeren und wohlfeileren Betrieb ermöglichen. Die Vorrichtung besteht aus einem Gefäss *B* (in dessen oberem Theile, ganz wie bei dem unten beschriebenen Callaud-Elemente, der Zinkcylinder *Z* aufgehängt ist) — dem mittleren Gefäss, bestehend aus einem oberen porösen Theil *PJ* und einem nicht porösen Untersatz in Form eines gewöhnlichen Trinkglases *JS*. Der in dieser mittleren Zelle befindliche Kupfercylinder *C* hat eine Verlängerung *C' C''*, welche, nach abwärts gebogen, bis auf den Boden der äusseren Zelle *B* reicht und dort in einen Ring endigt. Dies Element ist gefüllt mit einer concentrirten Lösung von Zinkvitriol und schwefelsaurer Magnesia, während einige Krystalle von Kupfervitriol bei *S* auf den Boden der inneren Zelle gebracht werden. Beim Auflösen sättigt das Kupfervitriol zunächst die im nicht porösen Theil *JS* der inneren Zelle enthaltene Flüssigkeit, dringt

dann durch die poröse Wandung und fällt zu Folge seiner grösseren Dichtigkeit auf den Boden der äusseren Zelle *B* ausserhalb der Wirkungssphäre des Zinks. Diese Wanderung des Kupfervitrioles geht aber sehr

Fig. 4.



langsam vor sich, so dass man auch nach Wochen, wenn der Stromkreis nicht geschlossen wird, keinen Niederschlag von Kupfer oder Zink bemerken kann. Wenn aber der Strom geschlossen wird, reducirt dies Element zunächst das auf den Boden der äusseren Zelle niedergesunkene Kupfervitriol, so dass die Flüssigkeit sehr bald ihre ursprüngliche Reinheit wieder be-

kommt, und weiterhin geht der Process genau so vor sich, wie in einem gewöhnlichen Daniell-Element.

Das Kupfervitriol-Element von Ernst Kuhlo in Stettin (Fig. 4 II) besteht aus einem runden kupfernen Cylinder *C* und einer gekröpften Erweiterung. Der innere Cylinder *C*, der gleichzeitig als Kupferpol dient, ist in Höhe der Erweiterung vielfach durchbohrt, so dass die in den Cylinder *C* gegossene Flüssigkeit auch in die Erweiterung eintreten kann. In dieses Kupfergefäß wird an Stelle eines Thoncyliners eine Pergament-Papierhülse gesetzt. Diese wird von einer Platte und einem Ringe aus isolirendem Material getragen, die durch Stäbe aus gleichem Material verbunden sind. Ueber das Gerippe wird eine Röhre aus Pergamentpapier gezogen und an die Platte sowohl, als auch an den Ring durch übergestreifte Gummiringe wasserdicht angepresst. In diese Hülse kommt ein gebogener Zinkstreifen und eine Kochsalzlösung, während in das Kupfergefäß *C* Kupfervitriol-Lösung und in die Erweiterung Kupfervitriol in Krystallen gethan wird.

Von anderen für unsere Zwecke vorgeschlagenen Elementen erwähnen wir noch das von Minotto, mit einer auf dem Boden eines Glasbechers oder Ebonitgefäßes liegenden Kupferscheibe, an deren Rand ein verticaler Kupferdraht gelöthet ist; letzterer ist entweder durch einen Guttapercha-Ueberzug oder durch ein übergeschobenes Glasrörchen geschützt. Zur Füllung wird auf diese Scheibe eine circa 100 Mm. dicke Schicht von pulverisirtem Kupfervitriol, eine 10 Mm. dicke von Quarzsand, Ziegel- oder Glasstaub, auch

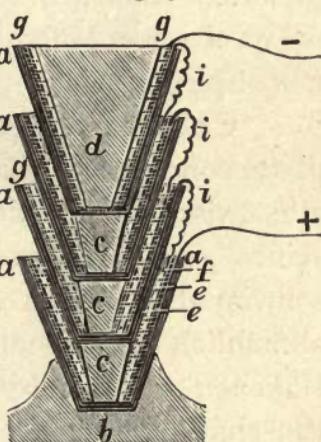
Wolle, Sägemehl gebracht, dann eine dicke Zinkplatte mit ebenfalls angelöthetem verticalen Kupferstabe und zuletzt so viel Wasser, dass das Zink noch bedeckt ist. Ein solches Element erfordert keine andere Wartung, als zeitweiligen Ersatz des verdunsteten Wassers und des Kupfervitrioles, wenn letzterer ganz verzehrt ist. Keiser & Schmidt liefern solche Elemente 150 Mm. hoch zu Rm. 2:50 per Stück. Siemens & Halske benützen statt der Sandschicht ein Diaphragma von, zuerst durch Behandlung mit Schwefelsäure, dann mit Wasser präparirter Papiermasse mit Thonkappe; durch dieses und bis auf den Boden des Standglases geht ein nach unten weiter werdendes Glasrohr, zum Einfüllen der Kupfervitriolstücke; das Kupferblech ist mehrfach in Schneckenwindungen gebogen. Das angesäuerte Wasser soll stets bis an den oberen Rand des Zinkringes reichen und muss etwa alle 3 Wochen erneuert werden; das Glasrohr soll stets voll von Kupfervitriol gehalten werden. Keiser & Schmidt liefern solche Elemente 160 Mm. hoch, mit Polschraube am Zinkpol, zu Rm. 3:50 per Stück. —

Das in Fig. 4 III dargestellte Element von Gregor Scrivanow in Paris besteht aus einer Platte von gepresster Kohle oder Graphit, einer sorgfältig amalgamirten Zinkplatte und einer auf der Kohlenplatte angebrachten depolarisirenden Platte. Die zur Herstellung dieser Platte dienende Masse besteht aus 10 Gewth. Ammonium-Quecksilberchlorid  $m$   $HgCl_2$   $n$   $NH_4Cl$ , 3 Gewth. Chlornatrium,  $1/4$  Gewth. Chlorsilber. Diesem Gemisch wird eine schwach saure Lösung von Zinkchlorür von  $50^{\circ}$  hinzugesetzt, bis sich ein consistenter

Teig bildet, mit welchem die vorher paraffinirte Kohlenplatte in einer gleichmässig dicken Schicht überzogen wird. Dann bedeckt man diese Schicht mit fünf oder sechs Lagen schwedischen Filtrirpapiers, das mit einer Lösung aus gleichen Theilen Chlorzink und Chlor-natrium getränkt wird. Durch Verbindung dieser Platte mit der Zinkplatte soll ein sehr constantes Element gebildet werden. —

Bei der elektrischen Säule der »Société anonyme la force et la lumière« in Paris werden mehrere Recipienten *a a ...* (Fig. 5) von tief trichterförmiger, conischer oder pyramidaler Gestalt in einander gesetzt und durch Blöcke *c* getrennt. Das unterste dieser Gefässe ruht in einem Stützblock *b*, während in das oberste ein Block *d* gestellt ist, um seinen Rauminhalt demjenigen der anderen gleich zu machen. *e* und *f* sind die Elektroden, welche bei Elementen mit zwei Flüssigkeiten durch trichterförmige Filzeinlagen *g* von einander getrennt sind. Die Elektroden der einzelnen Gefässe sind abwechselnd durch Leitungsdrähte *i* mit einander verbunden.

Fig. 5.



Bei secundären Batterien bildet jeder der aus Blei hergestellten Recipienten die positive Elektrode des einen und gleichzeitig die negative Elektrode des benachbarten Paars, mit Ausnahme des obersten und untersten Gefäßes, die jedes nur mit einer Seite zur Wirkung kommen. —

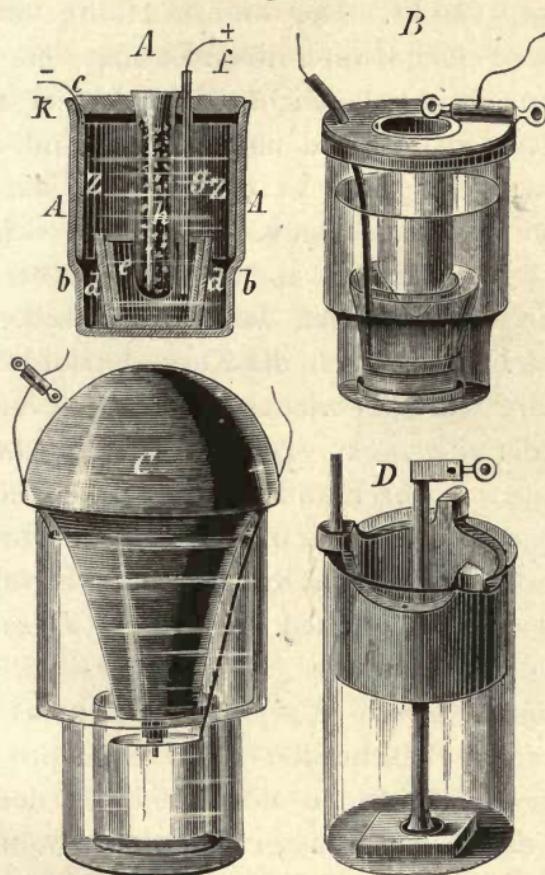
Trouvé legt in einem Glascylinder zwischen Kupfer- und Zinkscheibe Papierscheiben von etwas geringerem Durchmesser und feuchtet dieselben auf der Zinkseite mit Zinkvitriol, auf der Kupferseite mit gesättigtem Kupfervitriol, deckt das Ganze mit Schieferplatten und will es dann ein Jahr lang ohne Erneuerung gebrauchen können. — Parelle und Verité legen einen mit gesättigter Lösung und Vitriol-Krystallen gefüllten Glasballon umgekehrt auf den porösen Trog, so dass seine Mündung noch etwas unter den Flüssigkeits-Spiegel reicht.

Callaud bringt auf die unten liegende Kupferplatte concentrirte Kupfervitriol-Lösung und darauf ohne alle Zwischenmittel destillirtes Wasser, welches vermöge seines geringeren specifischen Gewichtes auf ersterem schwimmt und sich mit ihm in ruhigem Zustande nur allmählich vermischt. Das Zink hängt mit kleinen Häkchen am Rande des Glases, oder ruht auf einer Einschnürung desselben.

Sehr grosse Verbreitung hat das auf ähnliche Weise combinirte Meidinger-Element gewonnen, dessen Wesen aus Fig. 6 hervorgeht. An der Wandung eines Glasgefäßes *AA* liegt ein Zinkring *ZZ* an, an dem sich das Verbindungsstück *ck* befindet. Ein an dem Boden des grossen Gefäßes befindliches kleineres Glas *dd* nimmt einen als negativen Pol dienenden Bleiring *e* auf, woran der nach aussen gehende, mit Guttapercha eingehüllte Draht *gf* befestigt ist. Das Gefäß ist mit einem Deckel von Holz, Kork oder Guttapercha verschlossen; in demselben hängt ein Glascylinder, der bis etwa zur Mitte des kleinen Glasbechers hinabreicht.

Der Cylinder ist oben ganz offen, und auch in dem zugerundeten unteren Ende befindet sich eine kleine, etwa erbsengrosse Oeffnung. Das ganze Gefäss wird,

Fig. 6.



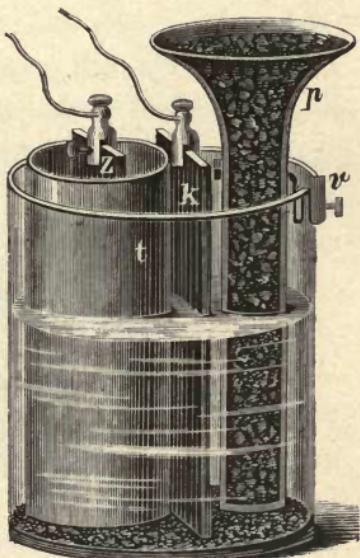
wenn die Batterie in Dienst genommen werden soll, mit einer verdünnten Bittersalzlösung (1 käufliches Salz auf 4—6 Regenwasser) angefüllt, der Glascylinder, in welchen die Flüssigkeit von unten natürlich auch eingedrungen ist, alsdann mit Kupfervitriol-Krystallen. Diese bilden in der verdünnten Bittersalzflüssigkeit des Cylin-

ders eine concentrirte Lösung, welche in Folge ihres grösseren specifischen Gewichtes durch die kleine Oeffnung unten ausfliesst und das kleine Becherglas bis zur Mitte, d. h. so weit, als der Cylinder in dasselbe hinunterragt, anfüllt. Die untere Hälfte des Bleipols steht somit in einer Kupfervitriol-Lösung, die durch ihr grösseres specifisches Gewicht verhindert ist, sich höher in dem Becher zu erheben und zu dem Zink ausserhalb desselben zu gelangen. Verbindet man die Pole der Batterie zur geschlossenen Kette, so löst sich das Zink einerseits auf, während andererseits Kupfer auf dem Bleicylinder ausgeschieden wird. In demselben Verhältniss, in welchem dadurch die Kupfervitriol-Lösung verdünnter wird, dringt wieder concentrirte Lösung aus dem Cylinder herunter. Die Batterie bleibt dadurch auf die Dauer in ihrer anfänglichen Beschaffenheit und wirkt völlig constant durch mindestens ein Jahr, während dessen nur alle paar Wochen Kupfervitriol-Krystalle nachgefüllt werden müssen. Fig. 6 *B—D* zeigt neuere Formen dieses Elementes.

Form *B* liefern Keiser & Schmidt 150 Mm. hoch mit einer Polschraube zu M. 2:40 pro Stück. — Bei *C* tritt an die Stelle des Trichters der Ballon *o*. Es muss dabei das Wasser bis zur oberen Wölbung des Ballons reichen, was durch Verschliessen seiner Oeffnung mit dem Finger beim Einsetzen in das Glas erreicht wird. Diese Modification wird in 2 Grössen von 150 und 220 Mm. Höhe ohne Ballon und zu  $2\frac{1}{4}$  und 4 M. pro Stück angefertigt. *D* zeigt eine vereinfachte Form, wie sie bei der deutschen Reichs-Telegraphie gebräuchlich ist.

Anderson benützt Zink und Kohle; ersteres *z* (Fig. 7) ist in einer porösen Zelle in einer Ammoniaklösung, letztere *k* in einer Vereinigung von oxalsaurem Chromoxyd und Kali in Verbindung mit freiem doppeltchromsauren Kali und Salzsäure. Auch kann man ein oxalsaures Salz in Salzsäure, so z. B. oxalsaures Kupfer oder Ammoniak mit doppeltchromsauren Kali nehmen, wobei sich oxalsaures Chromoxyd und Kali bilden. Besser aber fügt man Oxalsäure zu einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali, bis das Brausen aufhört, und verdampft hierauf die Lösung, wobei Krystalle von oxalsaurem Chromoxyd und Kali erhalten werden. Es werden alsdann gleiche Theile dieses Salzes und doppeltchromsaurer Kalikrystalle in reiner Salzsäure gelöst, oder besser, die Stärke der Batterie dadurch regulirt, dass man die Krystalle von doppeltchromsaurem Kali in das unten mit perforirtem Platinblech oder Platindrahtgewebe geschlossene, oder am Boden und an den Seiten durchlöcherte Glasrohr *p* füllt. Letzteres kann durch die Klemmvorrichtung *v* tiefer oder höher gestellt werden, je nachdem mehr oder weniger Krystalle gelöst, oder resp. die Batterie stärker oder schwächer wirken soll. — Um das Entweichen des aus den Säuren

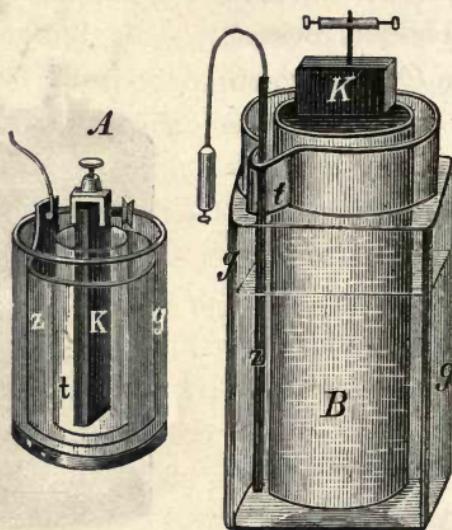
Fig. 7



aufsteigenden Dunstes zu verhüten, werden die sauren Lösungen mit einer Oelschicht oder mit einer Schicht Holzkohlenpulver bedeckt.

Bei den Elementen von Marié Davy (Fig. 8 A) steht die Kohle *k* in schwefelsaurem Quecksilberoxydul, mit Wasser angerührt, im Thoncyylinder *t*, der Zinkcyylinder *z* in mit Wasser gefülltem Standglas *g*. Keiser & Schmidt

Fig. 8.



liefern solche Elemente 80 Mm. hoch zu M. 2 — pro Stück.

Leclanché-Elemente haben meist die in Fig. 8 B dargestellte Anordnung; in einem viereckigen Glasgefäß *g* mit rundem Hals, welcher an einer Seite tüllenartig (*t*) geschweift ist, steht in einer Salmiaklösung ein Zinkstreifen *z*; der Raum zwischen dem Kohlenprisma *k* und dem porösen Thoncyylinder ist mit einem Gemenge von Braunsteinstückchen (Mangansuperoxyd)

und Kohlenklein ausgefüllt. In der äusseren Abtheilung bildet sich Chlorzink, in der inneren Ammoniak und Wasserstoff, und letzterer setzt sich mit dem Braunstein zu Sesquioxyd und Wasser um. Das Glas soll am oberen Rande mit Talg oder Fett bestrichen und stets auf  $\frac{2}{3}$  Höhe gefüllt erhalten werden; dann wirkt das Element sehr constant und kann ziemlich lange gebraucht werden; erschöpfte Elemente aber muss man vollständig auseinander nehmen. 120 Mm. hohe Elemente kosten mit Polschraube am Zinkstab M. 2·50, 170 Mm. hohe M. 3— und 280 Mm. hohe M. 4— pro Stück. Die kleineren Elemente werden auch verschlossen und transportabel zu  $\frac{1}{2}$  M. höherem Preise geliefert; bei denselben ist zur Inbetriebsetzung nur nöthig, durch das in den Verschluss eingelassene Glasrohr Wasser bis zu  $\frac{2}{3}$  Höhe des Standglases einzugießen.

Unter den mannigfaltigen Modificationen dieses Elementes sind besonders solche ohne Diaphragma zu bemerken, bei denen die Kohlenplatte mit 1 oder 2 gepressten Braunsteinplatten verbunden ist, und die in 150 Mm. Höhe zum Preise von 3, resp. 4 Mark geliefert werden. Mix & Genest, Berlin, Prinzessinnenstrasse 23, liefern Braunsteincylinder-Elemente, welche sich nach Krüger's Mittheilung in der Elektrotechnischen Zeitschrift, 1882, Heft 1, durch gleichmässige und starke elektromotorische Kraft, geringen inneren Widerstand, lange Dauer, einfache und billige Aufstellung und Unterhaltungskosten etc. auszeichnen sollen. Dieselben kosten einzeln M. 2·40, im Hundert M. 2 pro Stück inclusive Salmiak.

Schade empfiehlt für Vergoldungs-, Versilberungs-etc. Zwecke ein Element aus Nickel und Zink, erregt in verdünnter Salpetersäure. Die amalgamirten Zinkplatten, auf beiden Seiten mit schräglinigen Reliefs versehen, stehen einander gegenüber. Die Hauptplatte trägt an ihrem oberen Ende zwei nach oben und seitwärts hervorragende Ansätze, welche sich beim Einsenken in das Glasgefäß auf den Rand desselben stützen. Diese Ansätze haben nach vorn je einen kleineren mit Nuth versehenen Vorsprung zum Einhängen der anderen Zinkplatte und nach oben je einen Kupferstift, an welchen die Pol- oder Endschrauben angebracht und der galvanische Strom oder die elektrische Triebkraft aus den Platten hinaus weiter geführt wird. Der eine dieser Kupferstifte ist metallisch mit der Zinkplatte verbunden und leitet so die positive Elektricität des Zinks weiter, während der andere, vom Zink durch Gummihülse getrennt, und sich desselben nur als fester mechanischer Stütze bedienend, die ihm die dünne Nickelplatte nicht gewähren könnte, dazu bestimmt ist, die negative Elektricität des Nickels weiter zu leiten.

Zwischen beiden Zinkplatten befindet sich die spitzwellige, platinirte Nickelplatte mit zwei Kupferblech-Ansätzen, von denen der kürzere, durch Gummihülse isolirt, sich auf die Zinkplatte stützt, während der andere, sich an den vorgenannten Kupferstift lehnend, an diesen durch die Polschrauben festgedrückt wird. Zink- und Nickelplatte müssen metallisch von einander getrennt gehalten werden; zu diesem Zwecke sind an beiden Enden Gummibänder angebracht. Die Pol-

schrauben werden an den Kupferstiften festgeschraubt. Das andere Schraubenloch dient zur Festschraubung der Drähte, welche die Elektricität bis nach dem Vergoldungsgefäß (Zersetzungszelle) weiter zu führen bestimmt sind. — Soll das Element in Thätigkeit gesetzt werden, so hängt man es in das circa  $\frac{3}{4}$  seines Raumes mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Glasgefäß. Die erregende Säuremischung ist 1 Theil Säure auf 7 Theile, noch besser 10 Theile Wasser, da hierbei noch genügende elektrische Kraft entwickelt und das Amalgam weniger angegriffen wird. Nach vollendeter Arbeit hebt man das Element langsam aus der Säure, taucht es in reines Wasser oder spült es damit ab. Es ist dies deshalb wichtig, weil andernfalls die in Tropfen hängen bleibende Säure sich durch Verdunstung des Wassers concentriren und so die Verquecksilberung zerstören würde.

Faure hat beim Bunsen-Element die Säuredämpfe dadurch beseitigen wollen, dass die Thonzelle fortgelassen ist, die Kohle in Form eines cylindrischen Gefäßes die Salpetersäure enthält und durch einen Kohlepfropfen geschlossen ist. — Callan ersetzt die Kohle durch Eisen; dasselbe taucht in eine Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure, in der es sich mit einer unlöslichen Oxydschicht überzieht, die vor weiterer Oxydation schützt und das Eisen elektronegativ passiv macht. — Keiser & Schmidt liefern solche Elemente mit 6sternigem Kolben aus Gusseisen 150, 180 und 220 Mm. hoch zu 3,  $3\frac{3}{4}$  und  $4\frac{1}{2}$  M. pro Stück; ferner mit 4sternigem Kolben 100 Mm. hoch zu 2 Mark pro Stück.

Schönbein stellt beim Grove-Element statt des Zinks eine active, d. h. chemisch angreifbare, elektro-positive Eisenplatte in das angesäuerte Wasser, und statt des Platins eine negative Eisenplatte in die concentrirte Salpetersäure. — Uelmann wendet in seiner Zink-Eisen-Kette statt des gewöhnlichen Eisens oder Stahles ein Roheisen mit 12 und mehr Percent Silicium an.

Bei Koosen's Element ist die Salpetersäure durch übermangansaures Kali mit  $\frac{1}{30}$  Schwefelsäure versetzt.

Delaurier setzt zwei mit einander verbundene Kohlenplatten in eine folgendermassen hergestellte Chromeisensalz-Lösung. 1 Kgr. desselben wird in 2·6 Kgr. warmem Wasser 15 Minuten, und dann mit 1·16 Kgr. Schwefelsäure bis zu vollständiger Lösung umgerührt, endlich nach 12 Stunden noch 1 Kgr. Schwefelsäure zugesetzt. Dies Element wird wegen seiner geringen Unterhaltungskosten bei kräftiger und andauernder Wirkung und Fortfall aller Gasentwickelung gern zum Vergolden, Versilbern und anderen galvanoplastischen Arbeiten verwendet.

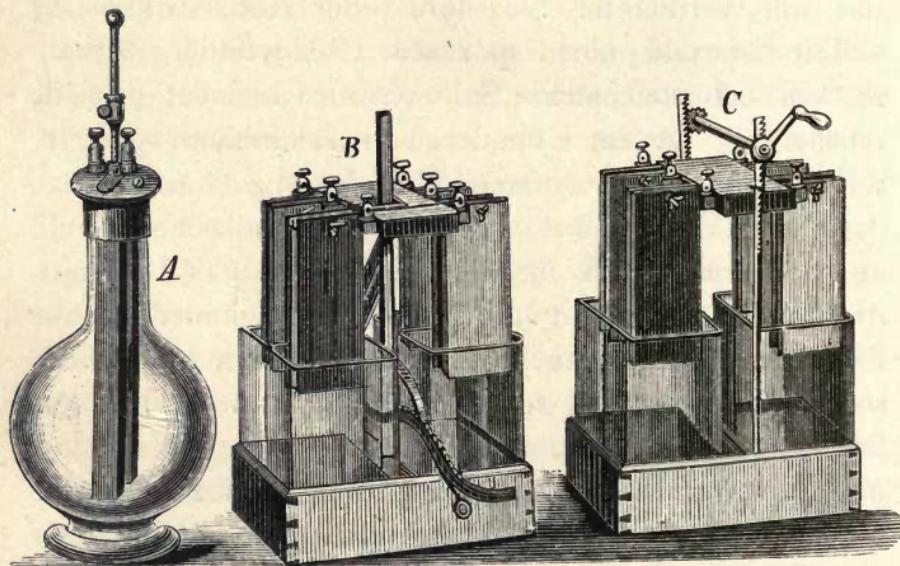
Bei Chlorkalk-Ketten besteht der positive Pol aus einer Zinkplatte, der negative aus Gaskohle, welche mit kleinen Kohlenstücken umgeben ist. Das Zink taucht in eine Kochsalzlösung, die Kohle ist mit Chlorkalk umgeben und steht in einem porösen Thongefäße oder einer Zelle aus Pergamentpapier. Alle Verbindungen, welche sich bilden können, sind löslich; das Zink nützt sich während der Oeffnung nicht ab und der Geruch des Chlorkalks kann nicht belästigen, da das Gefäss mit einem Kork, in dem sich eine Oeffnung

zum Wassereingiessen befindet, verschlossen wird. — Eine Aluminium-Batterie, welche vom Professor Wöhler in Liebig's Annalen beschrieben wird, ist deshalb merkwürdig, weil beide Elektroden derselben Aluminiumplatten sind und der damit erhaltene elektrische Strom ziemlich stark ist. Ein Element dieser Batterie besteht aus einem etwa 15 Cm. hohen Glase, das mit verdünnter Salzsäure oder Aetznatronlösung gefüllt ist und einen porösen Hohlzylinder enthält, in dem sich concentrirte Salpetersäure befindet. In jede Abtheilung ist ein Cylinder von Aluminium gestellt, welcher mit einem vorstehenden Ansatze versehen ist, der durch den Deckel des Gefäßes hindurchgeht und als Berührungsstück für die Elektroden oder Leitungsdrähte dient. Sobald die Aluminium-Cylinder in die Flüssigkeiten eingetaucht sind, entsteht ein Strom, der so stark ist, dass ein Platindraht zum Glühen gebracht wird.

Grenet taucht in eine Lösung von 25 doppelt-chromsaurem Kali in 25 Schwefelsäure und 450 Wasser einen Zinkstreifen zwischen 2 symmetrisch angeordneten Kohlenstücken, welche auf der Innenseite eines auf der Glasflasche festgeschraubten Holz- oder Ebonitdeckels befestigt sind, während der Zinkstreifen an einer dünnen, durch eine dicht schliessende Bohrung im Centrum des Deckels gehenden Stange sitzt und durch eine Stellschraube in beliebiger Höhe fixirt werden kann. Man kann so durch ganzes oder nur theilweises Eintauchen die Stromstärke beliebig variiren, oder auch das Element ganz ausser Thätigkeit setzen, indem man das Zink ganz aus der Flüssigkeit zieht; Ersteres bildet auf diese

Weise einen Uebergang zu den Tauch-Batterien, die wir weiter unten betrachten. — Derartige Flaschen-Elemente (Fig. 9 *A*), besonders für elektrolytische Laboratoriums-Arbeiten etc. verfertigt G. Wehr in Berlin in 5 Grössen: 140 und 160 Mm. hoch mit je 1 Kohlen- und Zinkplatte zum Preise von M. 3·75 und 4·25; 200

Fig. 9.



und 270 Mm. hoch mit 2 Kohlen- und 1 Zinkplatte zu M. 7·25 und 9·25; 340 Mm. hoch mit 3 Kohlen- und 2 Zinkplatten zu M. 16·50. — Bei dem grössten Exemplar sind im Ruhezustande sämmtliche Plattenpaare hochgezogen und werden, um Thätigkeit hervorzurufen, gleichzeitig hinunter gestossen, während bei den kleineren nur die Zinkplatte beweglich ist. — Keiser & Schmidt fertigen ausser obigen 4 Grössen auch 110 Mm. hohe Flaschen-Elemente mit Selbstunterbrechung an, die nur so lange wirken, als der Knöpf,

welcher mit der Zinkplatte in Verbindung steht, heruntergedrückt wird, sowie 100 und 150 Mm. hohe Kohlenplatten-Elemente ohne Diaphragma, bei denen Zink- und Kohlenstab in den Deckel eingelassen sind und beim Nichtgebrauch mit diesem abgenommen werden.

Die eigentlichen Tauch-Batterien werden entweder mit Hebel- Fig. 9 *B* oder mit Kurbelvorrichtung Fig. 9 *C* zum Ausheben der Plattenpaare versehen. Die Kohlen- und Zinkplatten sind meist  $180 \times 80$  Mm. gross, die Lösung besteht aus 92 doppeltchromsaurem Kali auf 93.5 Kbcm. englische Schwefelsäure und 900 Kbcm. Wasser. Die Batterien kosten bei G. Wehr je nach

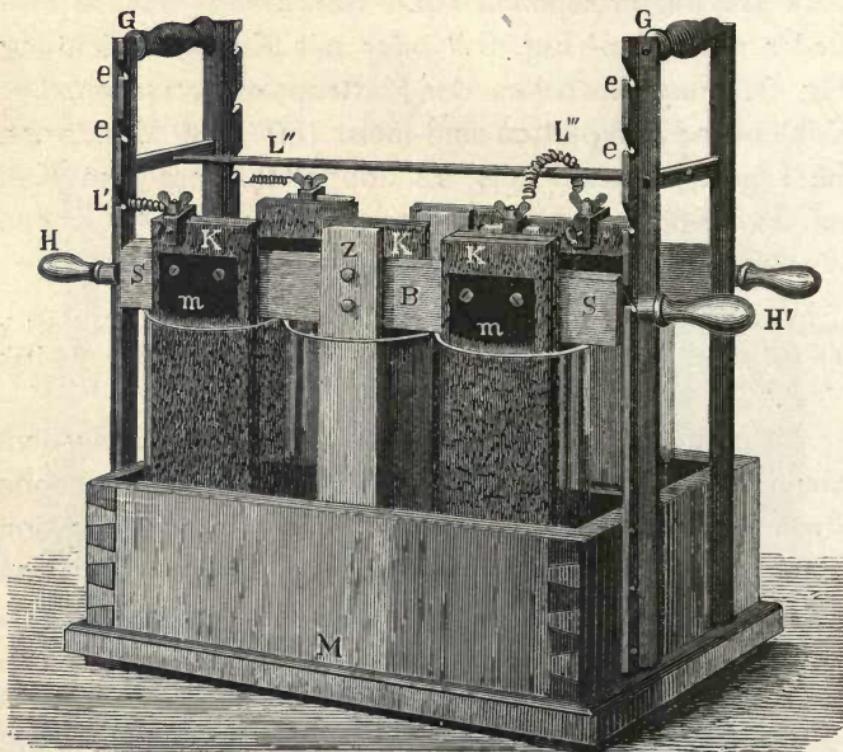
Anzahl der Elemente	2	4	6	8	10	12	14	16	Stück
mit Hebelvorrichtung	20	30	40	50	60	70	80	90	Mark
» Kurbel »	25	40	55	70	95	115	—	—	»

Anfangs ist bei diesen, wie bei den Flaschen-Elementen der durch Bildung von Chromzink entstehende Strom ziemlich stark, durch die sehr starke Polarisation nimmt er aber ab. Zur Verminderung der letzteren hat man versucht, die an der Kohle haftenden Wasserstoffbläschen durch einen mittelst Glasröhrchen eingeleiteten Luftstrom zu entfernen.

C. & F. Fein in Stuttgart geben ihren Tauch-Batterien die Form Fig. 10. Im Holzkasten *M* befinden sich, in 2 Reihen geordnet, 6 Gläser, in welche die Zink-Kohle-Elemente mittelst Handhaben *HH'* eingetaucht und durch die in den Trägern angebrachten Einschnitte *ee* in verschiedener Höhe festgestellt werden können. Befinden sich die Handhaben ganz oben, so sind die Elemente ausserhalb der Flüssigkeit. Die Oberfläche der aus Retortenkohle geschnittenen Kohlenplatten

ist etwa noch einmal so gross als die des Zinks. — Als Füllung wird empfohlen eine Lösung von 10 Theilen doppeltchromsaurem Kali und 1 Theil schwefelsaurem Quecksilberoxyd in 18 chemisch reiner Schwefelsäure

Fig. 10.



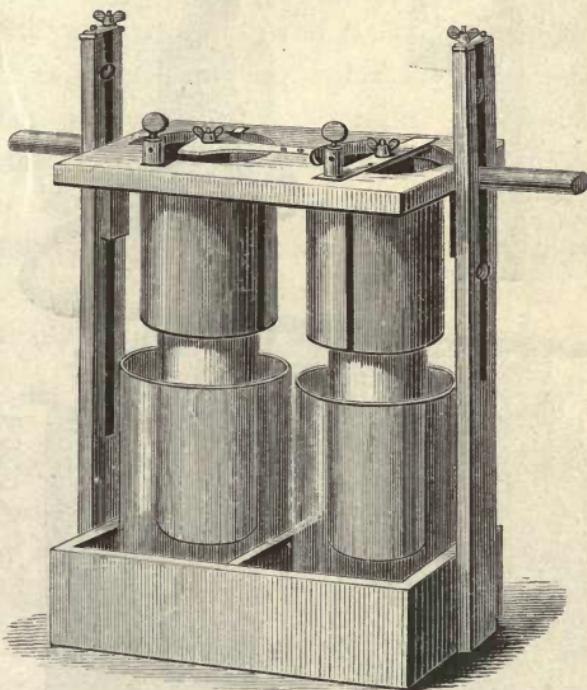
und 100 Wasser; diese Flüssigkeit soll keine Krystalle ausscheiden, und bleiben die Zinkplatten in ihr längere Zeit amalgamirt.

Anzahl der Elemente	3	4	6	3	4	6
Grösse der Kohlenplatten	200	70		300	100	Mm.
Preis der Batterie	30	36	55	45	55	85 Mark.

Eine sehr sinnreiche Construction von Friedrich Heller in Nürnberg ist speciell für ärztliche Zwecke

bestimmt und kann daher hier übergangen werden; dasselbegilt von einer von Professor Bruns angegebenen, von Keiser & Schmidt in Berlin angefertigten Construction.

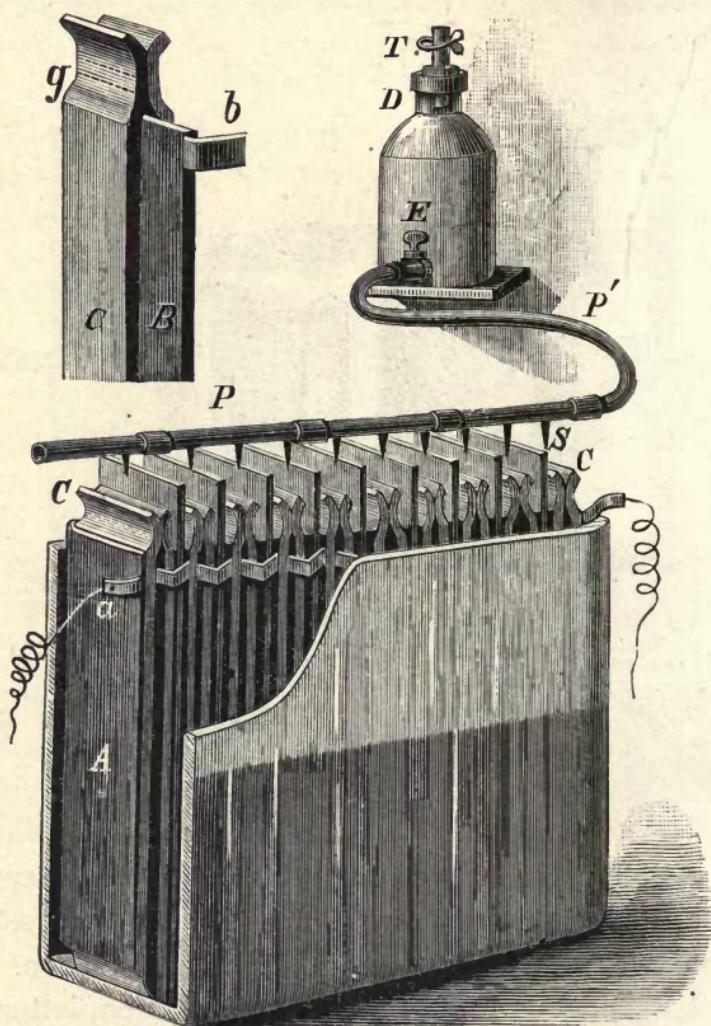
Fig. 11.



Als Beispiel einer Tauch-Batterie für Elemente mit zwei Flüssigkeiten möge die in Fig. 11 dargestellte von Dr. Hertz angegebene Anordnung dienen. Dieselbe kann sowohl mit Bunsen'schen Kohlenplatten, als auch mit Daniell'schen Elementen eingerichtet werden. Derartige Batterien werden von Keiser & Schmidt mit 220 Mm. hohen Elementen geliefert und kosten für 2 und 4 Elemente respective Rm. 36 und 63 per

Stück, für 6 und 8 Elemente mit Hebelvorrichtung beziehungsweise 100 und 160 Mark.

Fig. 12.

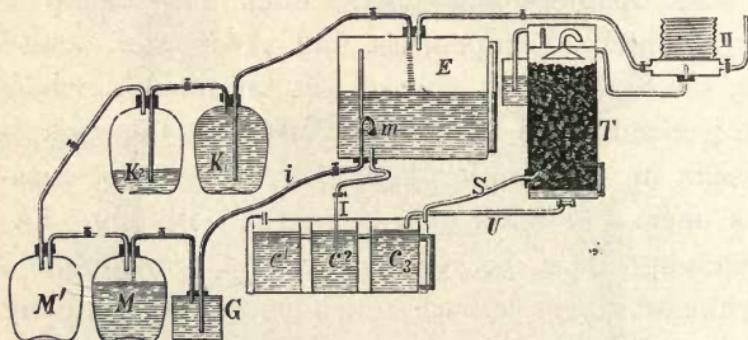


Noch sei einer neueren amerikanischen Batterie-Anordnung erwähnt, die in Fig. 12 dargestellt ist. *A* ist ein Kupferblech von ungefähr 450 Mm. Länge und

265 Breite, welches der Länge nach **U**-förmig zusammengebogen und bei *a* mit kurzem Kupferrohr versehen ist. Zwischen den Schenkeln des Kupferbleches steckt in einer Flanellhülle ein Zinkblech *B* mit Ohr *b* von ungefähr der gleichen Länge und 120 Mm. Breite. Die Flanellhülle *C* ist, wie aus der Detailskizze links oben hervorgeht, aus einem Streifen von 225 Mm. Breite und 525 Länge zusammengefaltet und oben und unten um die Zinkplatte zusammengenäht, so dass dieselbe dicht umhüllt ist. Beim Zusammenstellen der Batterie wird das Kupfer dick überstrichen mit einem Brei aus geglühtem Lampenruss und verdünnter Schwefelsäure, die Flanellhülle ebenso mit verdünnter Schwefelsäure getränkt und dann nach Aufnahme der Zinkplatte ihrerseits in die Kupferplatte geschoben, so dass sie etwas über und unter der Letzteren vorsteht. Es ist nothwendig, dass die Kupfertafel die Flanellhülle fest umschliesse, aber sie darf an keinem Punkte mit dem unverhüllten Zinkblech in Berührung kommen. Die so zusammengesetzten Elemente werden dicht aneinander in einen hölzernen Rahmen oder Behälter gestellt, doch so, dass jedesmal ein mit Paraffin getränktes Blatt Papier dazwischen liegt. Die Platten werden dann reihenweise untereinander vermittelst der Ohren *a* und *b* verbunden — die Zinkplatte des einen mit der Kupferplatte des folgenden Elementes und so weiter. — Das Rohr *PP'* besteht aus einer einzigen Glasmöhre, oder besser aus mehreren kurzen Stücken, welche untereinander mit Kautschukröhren und auf dieselbe Weise mit dem Behälter *D* verbunden sind. Bei *s*, *s*, *s* längs dieser Röhre, und zwar jedesmal über den auseinandergebogenen

Enden der Flanellhüllen, sind gläserne Tropfröhrchen *S* angebracht, welche, wenn eine Flüssigkeit vom Behälter *D* durch das Rohr *PP'* läuft, auf jede Hülle ein gleiches Quantum abtropfen; der Zufluss vom Reservoir aus kann durch Hähne *E* und *T* regulirt werden. — Nachdem Behälter *D* mit einer Lösung von  $\frac{3}{4}$  Pfund doppelt-chromsaurem Kali in etwa 1 Pfund Schwefelsäure und  $4\frac{1}{2}$  Liter Wasser gefüllt worden ist, wird der Schliesshahn *E* geöffnet, so dass die Lösung langsam auf die

Fig. 13.



Filzdecken tropft, dieselben durchtränkt und am Boden in eine bleierne oder emaillirte Rinne läuft.

Es führt uns dies zu anderen Apparaten zum Füllen und Entleeren galvanischer Elemente, von denen wir einen von Joseph Francois Aymonnet zu Grignon in Frankreich in Fig. 13 abgebildet haben, welcher zum Neuchargiren benützt werden soll, wenn die Dichtigkeiten der Zersetzungslösigkeit und der bereits durch den Gebrauch der Elemente zersetzten Flüssigkeit ungleiche sind, indem erstere dichter ist als letztere.

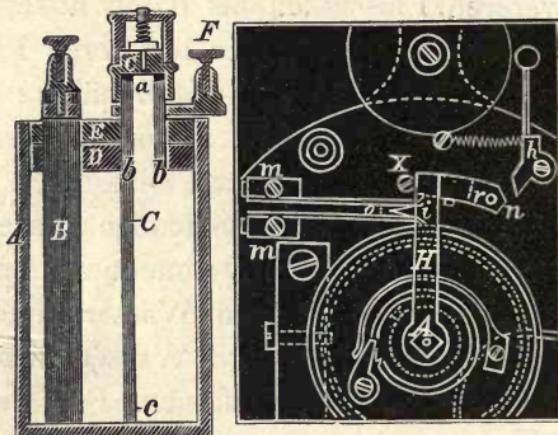
Die Elementengefässer *C<sub>1</sub> C<sub>2</sub> C<sub>3</sub>*, welche unter einander communiciren, stehen durch Röhren *I* mit einem

Behälter  $E$  in Verbindung, in welchen neue Zersetzungsfüssigkeit aus Gefässen  $K_1 K_2$  durch Absaugen von Luft (mittelst der Vorrichtung II) eingeführt werden kann. Die aus den Elementen  $C_1 C_2 C_3$  kommende, specifisch leichtere, zersetzte Flüssigkeit wird ebenfalls durch Luftabsaugen und geeignete veränderte Stellung der Hähne in den Röhrenverbindungen nach dem Behälter  $E$  getrieben und bewirkt automatisch die Oeffnung eines Kugelventils  $m$ , indem die von der unzersetzen (specifisch schwereren) Flüssigkeit bis dahin hochgehaltene Kugel dieses Ventils nun in der leichteren Flüssigkeit sinkt und die Communication des Behälters  $E$  durch die Röhre  $i$  mit den Gefässen  $G$ ,  $M$  und  $M_1$  ermöglicht, nach welchen sodann die zersetzte Flüssigkeit übertritt. Die in den Elementen sich bildenden Gase werden durch Röhre  $U$  nach einem Desinfections-Apparat  $T$  abgesaugt, in welchem poröse, mit Wasser angefeuchtete Stoffe sind. Das überschüssige Wasser fliesst durch Rohr  $S$  nach den Elementengefässen. Für den umgekehrten Fall, wenn die zersetzte Flüssigkeit schwerer als die nicht zersetzte, oder für den Fall gleicher Dichtigkeit beider Flüssigkeiten, wird die Anordnung entsprechend geändert.

Als Heber für galvanische Elemente hat man vorgeschlagen, durch einen Gummischlauch von 1 Meter Länge und  $1/2$  Cm. lichter Oeffnung einen biegsamen Kupferdraht zu ziehen und um die Enden zu biegen. Durch Krümmen kann der Schlauch in jede beliebige Heberform gebracht werden. Vor dem Gebrauch wird er mit Wasser gefüllt, am längeren Ende zugedrückt und mit dem kurzen in die zu entleerenden

Gefässe gesenkt. — Keiser & Schmidt bedienen sich zum Füllen und Verschliessen galvanischer Elemente der in Fig. 14 abgebildeten Vorrichtung. Dieselbe unterscheidet sich von Elementen ähnlicher Construction durch die Form der Zink-Elektrode *C*, welche in ihrem unteren Theile von *b* bis *c*, soweit sie in die Erregungsflüssigkeit eintaucht, von plattenförmiger Gestalt ist, während ihr oberer Theil von *b* bis *a* einen hohlen Cylinder darstellt, welcher

Fig. 14.



durch den Korkdeckel *D* und die Kittschicht *E* hindurch geht und zum Nachfüllen von Erregungsflüssigkeit dient. Auf diesen oberen Theil von *C* ist ein Ventil *G* geschraubt zu dem Zwecke, die sich bildenden Gase entweichen zu lassen, und ausserdem noch die Ableitungsleisten mit Polklemme *F*. *B* ist die Kohlen-Elektrode und *A* das Elementengefäß. Das Ventil ist aus Hartgummi, die Spiralfeder, welche dasselbe niederrückt, aus Platin oder einem anderen Metall, das aber zum Schutz gegen Oxydation dann platinirt sein muss, hergestellt. Die etwaigen Gase im Element drücken

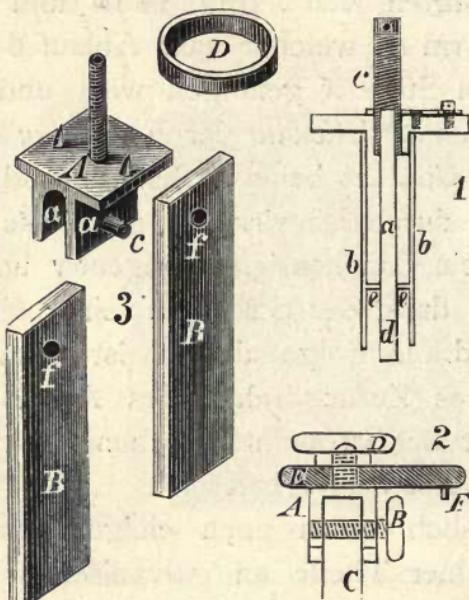
die Feder hoch und öffnen dadurch das Ventil, das sich nach Entweichen der Gase wieder schliesst.

Ein selbstthätiger Batterie-Ausschalter derselben Firma dient zur Einschaltung einer galvanischen Batterie für eine bestimmte Zeit und zur Aufhebung des Batterieschlusses nach selbstgewählter Zeit. Derselbe besteht in dem mit einem Uhrwerk stellbar verbundenen und mit dem isolirten Keil *i* (Fig. 14 II) und der Nase *n* versehenen Arm *H*, welcher nach Ablauf der gewählten Zeit von dem Stifte *x* gefangen wird und gleichzeitig durch Auseinanderdrücken der Federn *m* mittelst des Keiles *i* den Contact bei *o* aufhebt, nachdem er kurze Zeit vorher durch Einwirkung der Nase *n* auf den Hammer *h* ein Glockensignal gegeben und damit angezeigt hat, dass der Strom in einer Minute unterbrochen wird. In Folge dessen ist man im Stande, durch erneutes Zurückdrehen des Armes *H* um den Zapfen *A* vor der Stromunterbrechung den Strom noch weiter geschlossen zu erhalten.

Schliesslich seien noch einige Neuerungen bezüglich einzelner Theile an galvanischen Batterien erwähnt. G. Hirschmann in Berlin hat, wie aus Fig. 15 I ersichtlich, die Hülse *bb* mittelst der Schraube *c*, welche den durch dieselbe verstellbaren Zinkstab *a* hält, luftdicht verschlossen. Die Platte *ee* hält den Zinkpol concentrisch in der Hülse *bb*. Wird diese Hülse mit dem Zinkstab in eine Flüssigkeit getaucht, so steigt letztere an dem Zinkstab nur bis *d* in die Höhe. Durch die auf diese Weise beschränkte Zersetzung des Zinkpols kann die stromerregende Flüssigkeit eine längere Verwerthung finden. — Thomas Slater in London

ordnet die Zellen seiner aus Nickel in Verbindung mit flachen oder cylindrischen Kohlen- oder Platinpolen bestehenden Elemente derart an, dass aus über denselben befindlichen Behältern die erregende Flüssigkeit durch justirbare Auslassöffnungen und passende Leitungsröhren nach den Zellen gelangt und von hier aus wieder

Fig. 15.



in geeignete Gefässe unterhalb der Zellen geleitet wird, von wo aus die zum Theil verbrauchte Erregungsflüssigkeit, durch neue ergänzt, nochmals in die oberen Behälter gedrückt wird, nachdem diese luftleer gemacht sind. An dem Ringe *E* (Fig. 15 II) sind mittelst der Klammer *A*, Schraube *B* und Mutter *D* die Kohlen oder Metalle *C* befestigt. Die Stellung derselben wird durch Stifte *F* fixirt. — Fulko's Batterie ist, wie Fig. 15 III zeigt, aus vier Theilen zusammengesetzt.

Der Hauptkörper *A* hat nach unten zwei Flantschen *aa*, welche wieder in der Mitte nach aussen zu Zäpfchen *c* tragen. Auf diese schiebt man die Elektrodenplatten *BB* vermittelst der Löcher *ff* und hält das Ganze durch ein elastisches Band *D* zusammen. —

Auch sogenannte Secundär-Batterien oder Accumulatoren können unter Umständen mit Vortheil verwendet werden, besonders wenn die sehr plausible Idee, bisher unbenutzte billige Naturkräfte mit Hilfe von mechanischen Motoren und elektrischen Maschinen zur Erzeugung von elektrischen Strömen zu benutzen, deren lebendige Energie in solchen Batterien aufzuspeichern und letztere an Fabrikanten und Gewerbetreibende zu verkaufen, realisiert sein wird. Doch würde uns ein näheres Eingehen auf das Wesen und die Hauptformen dieser Apparate hier zu weit führen und verweisen wir bezüglich derselben auf den II. Bd. der »Elektro-technischen Bibliothek«: »Die elektrische Kraftübertragung«, Seite 161 und ff.

Thermoelektrische Säulen beruhen auf der im Jahre 1823 von Seebeck beobachteten Erscheinung, dass man durch ungleiche Erwärmung der Löthstellen zweier Metalle Elektricität entwickeln kann; doch hat man dies Phänomen erst in neuester Zeit für Zwecke der Elektrolyse etc. angewendet. — Unter den thermoelektrischen Säulen, welche für unser Gebiet in Betracht kommen, hat die von Marcus angegebene die Form eines Daches, dessen First von einer Eisenstange gebildet und dessen Sparren durch 2 Reihen sich schräg gegen erstere lehnende, mit derselben verschraubte, aber von ihr durch zwischengelegte

Glimmerplättchen wieder isolirte Stäbe aus 20 Kupfer, 6 Nickel, 6 Zink und Kobalt, oder auch aus 65 Kupfer und 31 Zink repräsentirt werden; dieselben messen  $180 \times 12 \times 3$  Mm. und tauchen mit den unteren Enden in kaltes Wasser. Diagonal über je zwei solchen Stäben liegen, am oberen Ende der ersten und am unteren der zweiten Stange und umgekehrt festgeschraubt, zwei weitere, sich in der Mitte kreuzende,  $160 \times 16 \times 13$  Mm. messende Stäbe aus 12 Antimon, 5 Zink und 1 Wismuth. Die Firststange wird durch eine Anzahl von Gasflammen erhitzt, welche bei einer Säule von 18 Paaren ungefähr dieselbe elektromotorische Kraft erzeugt, wie ein Daniell'sches Element; doch sind die Sparren und Diagonalstäbe sehr gebrechlich und die Kraft der Säule lässt auch bald nach.

Bei der häufiger angewendeten Clamond'schen Säule *c* (Fig. 32) bestehen die Paare aus Eisen und einer Legirung von Zink und Antimon im Verhältniss ihrer Atomgewichte. Die Legirung wird in geeignete, vorher erwärmte Formen gegossen und die Eisenstäbe vor dem Erkalten hineingesteckt, um eine recht innige Verbindung zu erzielen. Zehn Gussstücke lassen sich zu einer runden Scheibe mit Loch in der Mitte zusammenlegen. Mehrere solcher Scheiben werden zu einer Säule aufeinander gelegt und die Eisenstäbe so in den Einzelstücken placirt, dass sämmtliche ungeraden Verbindungsstellen auf der inneren und alle geraden auf der äusseren Fläche des entstehenden Hohlzylinders liegen. Die einzelnen Scheiben sind durch Zwischenlagen aus Asbest isolirt und auch die Innenfläche des hohlen Zylinders ist damit bekleidet. Letzterer enthält ein oben

geschlossenes Rohr aus feuerfestem Thon, in welchem eine Menge Löcher angebracht sind; wenn dann von unten ein Gasstrom in das Rohr tritt, so entsteht an jeder Oeffnung ein Flämmchen. Die Verbrennung wird unterhalten durch den, zwischen dem Rohr und der Innenfläche des Cylinders aufsteigenden Luftstrom, der zugleich die Verbrennungsproducte mit sich fortnimmt; die äusseren Verbindungsstellen werden durch die Berührung mit der Luft und durch die entstehenden Luftströmungen abgekühlt. — Im Jahre 1874 wurden der physikalischen Gesellschaft zu Paris Muster solcher Säulen vorgelegt; die einzelnen Paare derselben wogen 200 Gr. und 30 Paare gaben dasselbe Resultat, wie ein Bunsensches Element mit 180 Mm. hohem Zinkcylinder; bei einem Consum von 170 Ltr. Gas wurden pro Stunde 20 Gr. Kupfer niedergeschlagen. Nachdem man bemerkt hatte, dass die elektrolytische Wirkung nahezu der Masse der Paare proportional war, construirte Clamond eine Anzahl solcher Säulen, bei welchen das Gewicht der Gussstücke von einer zur anderen zwischen 50 Gr. und 4 Kgr. variiert, so dass man sich für jeden Wirkungsgrad die passende Säule wählen kann. Classen erzielte nach einstündigem Brennen eine Stromstärke, welche 400—450 Kbcm. Knallgas entspricht.

Bei den Thermosäulen von Noe sind dicke gegossene Cylinder einer unbekannten Metall-Legirung so in einer Ebene angeordnet, dass ihre inneren Enden auf einem Kreise liegen, und ihre Mittellinien Verlängerungen seiner Radien bilden. Drahtförmige Stücke einer anderen leicht schmelzbaren und die Wärme schlecht leitenden Legirung verbinden je das innere

Ende eines mit dem äusseren des nächstfolgenden Cylinders, indem sie in Knöpfchen endigen, welche zur Herstellung einer innigeren Berührung in die Grundflächen der Cylinder eingelassen werden; dadurch kommen alle ungeraden Verbindungen auf den inneren Kreis zu liegen und alle geraden auf einen äusseren, durch die anderen Cylinderenden gehenden. Um das Schmelzen der Drähte verhindern und mit einer einzigen Gas- oder Spiritusflamme eine ganze Reihe von inneren Verbindungsstellen erwärmen zu können, laufen von denselben Drähte zu zwei im Mittelpunkt placirten dünnen Glimmerringen zusammen und werden dort durch eine einzige Flamme erwärmt. An jede äussere Verbindungsstelle ist eine verticale, dünnwandige Kupferröhre gelöthet, durch welche kalte Luft heraufströmt und die Verbindungsstelle abkühlt. Eine gut ausgeführte Säule von 10 Paaren soll der elektromotorischen Kraft eines Daniell-Elementes gleichkommen. Säulen von 20 Paaren für Heizung mit Spiritusflammen lieferten Keiser & Schmidt zu Rm. 25, pro Stück. — Nach Waltenhofen erforderte eine Noe'sche Thermo-Säule von 72 Elementen stündlich fast circa 5 Kbm. Leuchtgas, um einem Strom von 3·5—4 Bunsen'schen Elementen zu liefern.

Auch Seewald erwärmt seine für elektrolytische und metallurgische Zwecke dienenden Säulen mit Leuchtgas, versuchte aber, dieselben in grösseren Dimensionen auch für andere Feuerungsarten verwendbar zu machen. — Seulecq entwickelt Elektricität durch abwechselnde Reduction und Oxydation von Metallen. Seine Batterie besteht in Steingutröhren, welche in der Mitte mit

Drehzapfen versehen und mit Steingutscherben, an den beiden Enden aber mit Eisendrähten angefüllt sind, deren Spitzen aus dem Rohr herausragen. Durch Drehung um den Zapfen kann abwechselnd das eine und das andere Rohrende in die Feuerung gelegt werden.

Durch eine seitliche Oeffnung wird den im Feuer befindlichen Drähten überhitzter Wasserdampf zugeleitet; derselbe zerlegt sich sofort durch Oxydation des Eisens unter Entwicklung von Elektricität, während durch den nach der anderen Seite entweichenden Wasserstoff die dort befindlichen oxydirten Drähte unter abermaliger Elektricitäts-Entwickelung reducirt werden. Der Wasserdampf dient gleichzeitig als Leiter, und die Elektricität wird zum Verbrauchsorte durch Leitungsdrähte, welche mit den Rohrenden durch Klemmschrauben in Verbindung stehen, geleitet. Durch zeitweise Vertauschung der beiden Rohrenden soll ein ziemlich continuirlicher Strom erzielt werden, doch ist die praktische Verwendbarkeit dieser Batterie noch nicht ausser Frage.

In neuester Zeit liefert Koch in Eisleben kleine, den Clamond'schen im Wesentlichen gleiche Thermo-Säulen, welche nach Fischer namentlich zum Gebrauche in chemischen Laboratorien sehr geeignet sind. Fischer besitzt eine derartige Säule mit 144 Elementen, welche bei einem Verbrauch von stündlich 220 Ltr. Gas mit einem kleinen Wasserzersetzungs-Apparat 660 Kbcm. Knallgas entwickelt. — Bei Verwendung zweier Kupfer-Elektroden von je 30 Qu.-Cm. Fläche und bei etwa 5 Mm. Plattenabstand wurden aus einer Kupfervitriol-Lösung stündlich 1.691 Gr., bei Hintereinanderschaltung von zwei solchen Zellen aber 2.278 Gr. Kupfer gefällt. Der

Strom genügt ferner, um kleine maschinelle Spielsachen, wie Motoren und Pumpen, sowie einen kleinen Funken-Inductor in Thätigkeit zu setzen.

Fischer knüpft an diese, in »Dingler's Journal« 1882 Bd. 246, Heft 7 gegebenen Notizen eine interessante Berechnung über den Effect der Säulen, welcher wir das Folgende entnehmen: Die Verbrennungsgase entweichen durchschnittlich mit  $480^{\circ}$  und enthalten  $6\cdot8\%$  Kohlensäure und  $6\cdot5\%$  Sauerstoff. Nach der genau ermittelten Zusammensetzung des verwendeten Leucht-gases hatte dasselbe einen Brennwerth von 5393 Cal., berechnet auf Wasserdampf von  $100^{\circ}$  als Verbrennungs-product. Der Wärmeverlust durch die heissen Verbrennungsgase stellte sich bei  $20^{\circ}$  Lufttemperatur auf 1442 Cal. Die übrig bleibenden 3951 Cal. giebt der Apparat fast völlig an seine Umgebung ab, hat doch seine Aussenfläche an verschiedenen Stellen 175 bis  $191^{\circ}$ ; nur ein sehr geringer Theil,\*)  $0\cdot3$ — $0\cdot5\%$ , der Wärme wird in Elektricität umgesetzt.

Die Apparate sind demnach noch sehr verbessерungsbedürftig, wenn sie auch ausserhalb der chemischen Laboratorien angewendet werden sollen. Zunächst dürfte es sich empfehlen, die Apparate höher zu bauen, um die Wärme der Verbrennungsgase besser auszunützen. Da ferner die Stromstärke für niedere Wärmegrade den Temperatur-Unterschieden der Löthstellen proportional, für grössere Hitzen die elektromotorische Kraft aber meist langsamer zunimmt als die Temperatur-

\*) Bei Anwendung mehrerer Zersetzungszellen wird man mit 1 Ltr. Gas etwa 4—6 Ltr. Wasserstoff von 12—30 Cal. Brennwerth bekommen.

Unterschiede, so erscheint es weniger vortheilhaft, die Temperatur der inneren Löthstellen höher zu steigern, als vielmehr die äusseren abzukühlen, wobei diese Wärme noch zu Heizungs- und dergleichen Zwecken ausgenützt werden könnte. Nach der thermoelektrischen Spannungsreihe: Wismuth, Kupfer, Blei, Zinn, Zink, Eisen, Antimon, dürften, wenn man das theure Wismuth vermeiden will, sich namentlich Kupfer mit Eisen und Antimon, besonders zur Herstellung empfehlen, obgleich hier zur endgültigen Entscheidung noch viele Versuche nothwendig sein werden, namentlich wie der grosse Widerstand der Säule selbst zu ermässigen ist, ohne — was vielleicht der Anwendung des Kupfers entgegensteht — zu viel Wärme durch Leitung von der einen zur anderen Löthstelle zu verlieren.

Wenn es gelingt, durch Ueberwindung der angedeuteten Schwierigkeiten mittelst der Thermo-Säulen einen grösseren Procentsatz der aufgewendeten Wärme in Elektricität überzuführen, so würde die Thermo-Elektricität bald die allgemeinste Anwendung finden. Berücksichtigt man die Verwendung der Elektricität zur Herstellung von Anilinschwarz, zum Bleichen, in der Gerberei, zur Reinigung von Spiritus, zur Herstellung von Ozon, zur Reinigung von Soda, zur Herstellung von Alkalien, zum Beschreiben von Glas und ähnlichen Zwecken, für welche Thermo-Elektricität schon jetzt meist ausreichen würde, so wird man zugeben, dass die Vervollkommnung der so bequem zu handhabenden und anscheinend im Gegensatz zu den dynamoelektrischen Maschinen so wenig Reparatur bedürfenden Thermo-Säulen für die Technik sehr wichtig werden

würde, umso mehr dadurch jetzt noch vielfach verlorene Wärme ausgenützt werden könnte.

Es liesse sich z. B. die von Stubenöfen, Küchenherden u. dgl. abgehende Wärme mittelst passend angebrachter Thermo-Elemente, wenigstens theilweise, in Elektricität umsetzen, um diese unter Zuhilfenahme der oben erwähnten Accumulatoren für technische Zwecke zu benutzen; auch die abgehende Wärme von Dampfkesselfeuerungen könnte unter Umständen auf diese Weise in Elektricität umgesetzt werden. Sollte sich ferner die Vermuthung bestätigen, dass aus geschmolzenen Metallen, namentlich Eisen, mittelst Elektricität Phosphor, Arsen u. dgl. ausgeschieden werden können, so würde die in den Hütten abgehende Wärme oft genügen, die erforderliche Thermo-Elektricität zu liefern. — Ob es schliesslich sogar möglich sein würde, an Stelle des Dampfes zum Betriebe von Maschinen Thermo-Elektricität zu setzen, lässt sich zur Zeit noch nicht beurtheilen.

---

#### IV.

### Magnetelektrische und dynamoelektrische Maschinen für elektrolytische Operationen.

Die grossen Vorzüge elektrischer Maschinen für alle elektrolytischen Operationen von grösserem Umfange und längerer Dauer, insbesondere für metallurgische Zwecke, für galvanische Metallüberzüge und galvanoplastische Arbeiten haben denselben im letzten

Jahrzehnt zu ausgedehnter Anwendung verholfen. Ihr Gebrauch wird allerdings erschwert durch die Nothwendigkeit einer Betriebskraft, Dampfmaschine, Gasmotor etc., welche von der aus dem Brennmaterial gewonnenen Wärme meist selbst nur 3—5% in mechanische Arbeit umsetzen, die dann von den elektrischen Maschinen mit 20—40% Verlust in elektrischen Strom umgewandelt werden. Doch gewähren sie, gegenüber den galvanischen Elementen, mit ihrer zeitraubenden Bedienung, ihren zum Theil gesundheitsschädlichen Gasentwickelungen und häufigen Störungen die grossen Vortheile einfachen und bequemen, reinlichen und unter allen Umständen zweckmässigen und zuverlässigen Betriebes. Wir können uns hier nicht damit befassen, eine ausführliche Beschreibung der zahlreichen Systeme elektrischer Maschinen und ihrer historischen Entwicklung zu geben, und verweisen dieserhalb auf den I. Band der »Elektro-technischen Bibliothek«: Die magnetelektrischen und dynamoelektrischen Maschinen etc. etc. von Gustav Glaser de Cew. Doch sollen im Nachfolgenden die hauptsächlichsten der für elektrolytische Zwecke angewandten Maschinen kurz besprochen werden.

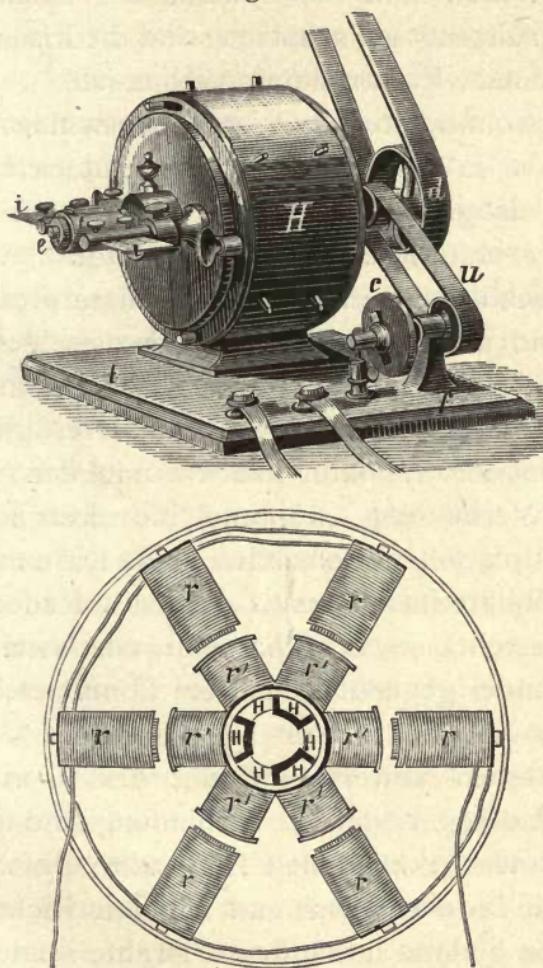
Im Allgemeinen sollen Maschinen für elektro-chemische Processe beständige Ströme von gleicher Richtung und grosser Quantität, aber verhältnissmässig geringer Intensität liefern. Daher zieht man Maschinen für continuirliche Ströme den Wechselstrom-Maschinen vor und giebt ihnen Drahtwindungen von starkem Durchmesser, also möglichst geringem Widerstand. Trotzdem hiernach eigentlich magnetelektrische Maschinen mit Elektromagneten, die ihren Strom von einer Extra-

maschine erhalten, am besten geeignet sein müssten, werden in der That meistens dynamoelektrische Maschinen von entsprechend modifirter Form oder in Verbindung mit den weiter unten zu betrachtenden Strombrechern verwendet.

Eine der ersten bekannt gewordenen Anwendungen elektrischer Maschinen für elektrolytische Zwecke erfolgte in den grossen galvanoplastischen Ateliers der Firma Elkington in Birmingham, und zwar mit der von H. Wilde in Manchester im Jahre 1866 vorgeschlagenen Combinirung von 2—3 Siemens'schen Cylinder-Inductoren zum Zwecke der Erzielung eines galvanischen Stromes von grosser Stärke; dieselben liessen aber nach mehrstündigem Gebrauch in Folge starker Erhitzung der Eisenkerne in ihrer Wirkung sehr empfindlich nach. — Wesentlich leistungsfähiger ist die Weston-sche Maschine, welche sowohl in ihrer ursprünglichen, in Fig. 16 dargestellten Construction, als auch in verschiedenen Abarten heute noch vielfach angewendet wird. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus dem cylindrischen auf einer Fundamentplatte  $t$  befestigten Gehäuse von Eisen  $H$ , an dessen cylindrischer Innenfläche eine Anzahl (meist 6) aus Gussstahl angefertigter Elektromagnete  $r$  in radialer Stellung befestigt sind; dieselben sind durch Kupferdraht mit einander verbunden. Auf der Axe ist eine gleiche Anzahl kleinerer Elektromagnete  $r'$  strahlenförmig befestigt und diese rotiren, sobald die Maschine durch Riemen  $d$  in Umlauf versetzt wird, sehr nahe an den Polen der grösseren Magnete vorbei. Die inneren Magnete bilden die Armatur, und die Spiralen von je zwei derselben sind zu einer einzigen Spirale vereinigt, so dass im

Ganzen 3 Hufeisenmagnete entstehen, in deren Spiralen alternirende Ströme inducirt werden; letztere werden

Fig. 16.



durch einen besonderen Commutator addirt und gleichgerichtet. Die Drahtwindungen der 6 inducirenden Elektromagnete bilden ein Ganzes, doch sind die Drähte so aufgewickelt, dass stets ungleichnamige Pole neben-

einander entstehen. Zur Magnetisirung dieser Elektromagnete werden durch ihre Spiralen, nach dem dynamoelektrischen Princip, die durch den Inductor erzeugten Ströme geleitet. Um die Spiralen der Elektromagnete vor Ueberhitzung zu schützen, sind die Eisenkerne hohl und mit einer Wasserleitung verbunden.

Der Commutator der Weston'schen Maschine, durch welchen die in den Armaturspiralen inducirten Wechselströme gleichgerichtet werden, besteht aus einem auf der Axe *e* befestigten breiten Stirnrade *f*, welches mit drei Ausschnitten versehen ist, so dass drei Zähne entstehen, und in die Lücken zwischen dieselben sind drei mit einander leitend verbundene, jedoch von dem Rade isolirte Metallplättchen eingefügt. Drei gleichnamige Enddrähte der Armatur stehen mit den Zähnen in leitender Verbindung, während die drei anderen mit den Metallplättchen verbunden sind. Da nun stets eines der Metallplättchen einem Zahne des Rades diametral gegenübersteht, so braucht man nur zwei Federn *i* direct einander gegenüber auf dem Commutator schleifen zu lassen, um die Ströme zu sammeln. Da aber die Metallplättchen abwechselnd mit der einen und dann mit der anderen Feder in Verbindung sind und folglich die mit ihnen verbundenen Enddrähte die Ströme abwechselnd in der einen und anderen Richtung durch die mit den Federn verbundenen Drähte senden, so muss ein continuirlicher gleichgerichteter Strom resultiren.

Da, sobald die Geschwindigkeit der Maschine bis zu einem gewissen Grade sinkt, die aus der Polarisierung der Elektroden in der Lösung resultirenden Ströme, die Polarität der Elektromagnete und die Richtung der

Ströme umkehren würden, ist vorn auf der Fundamentplatte  $t$  noch ein Regulator  $C$  angebracht, welcher durch einen Riemen  $u$  von der Maschinenwelle aus in Umdrehung gesetzt wird.

Bei einer Abänderung dieser Maschine von Möhring und Bauer können die Armaturmagnete durch eine Schraubenvorrichtung den inducirenden Magneten genähert werden, und dadurch lässt sich die Maschine jederzeit reguliren. Ausserdem bilden die Spiralen der letzteren nicht eine einzige Spirale, sondern sind einzeln von einander völlig abgesondert. Die in den Windungen der Armaturmagnete inducirten Ströme werden, nachdem sie den Commutator verlassen haben, zu einem isolirten Bolzen geführt, von wo sie in die 6 Anfangsdrähte der Spiralen der inducirenden Magnete eintreten; sie umkreisen dann die Eisenkerne derselben, die sich, wie in der Weston'schen Maschine, in starke Magnete — doch so, dass die Polarität von je zwei nebeneinanderstehenden Magneten verschieden ist — verwandeln, und gehen endlich durch die 6 Enddrähte der Spiralen zu einem zweiten Bolzen, von wo sie in die äussere Leitung fliessen. Auch können im gewünschten Falle die Ströme erst einzeln in verschiedene Leitungen geführt und dann wieder vereinigt werden. Bei einer Modification von Lontin hat man den Commutator sowohl als auch die federnde Bürste, zwei sich sehr schnell abnützende Theile, vermieden.

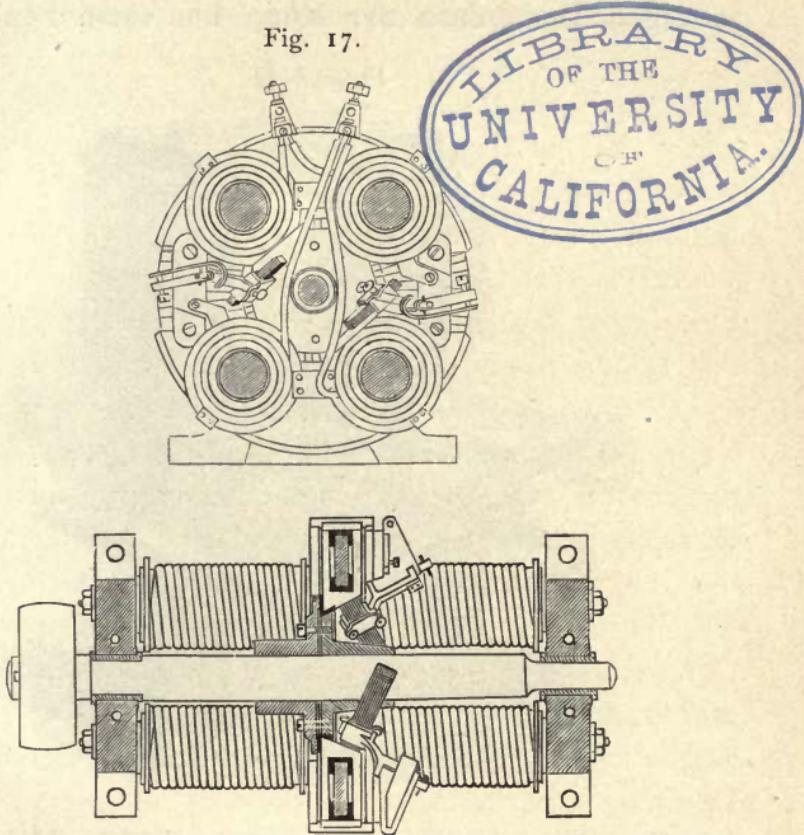
Unter den Maschinen für Ströme von gleicher Richtung wurde die Gramme-Pacinotti'sche Construction zuerst für elektrolytische Zwecke angewandt und zwar im Jahre 1873. Dieselbe wog 177,5 Kgr.,

wovon 47 auf das die Eisenkerne umgebende Kupfer kamen, und hatte eine Höhe von 600, eine Länge und Breite von 550 Mm. Dieselbe ermöglichte mit einem Aufwand von  $\frac{2}{3}$  Pferdekräften 600 Gr. Silber per Stunde niederzuschlagen. Jede Hälfte eines der beiden tripolaren Magnete war mit einem sie ganz umfassendem Kupferblech umgeben, so dass im Ganzen die Kupferbekleidung der inducirenden Magnete nur aus 4 breiten Kupferbändern bestand. Die Drahtwindungen der Ringarmatur, welche von den Polschuhen fast ganz eingeschlossen waren, bestanden aus flachgedrücktem starken Draht, der dem Inductor eine sehr grosse Solidität verlieh, die ihn gegen die Wirkungen der Centrifugalkraft schützte. Diese Anordnung der Kupferumwindungen ist für elektrolytische Zwecke passend, da die hierzu erforderlichen Ströme von geringer Spannung, aber grosser Quantität am besten durch starke Kupferumwindungen mit wenig Widerstand erzielt werden. Die inducirenden Magnete erhalten ihren Strom nach dem dynamoelektrischen Prinzip von dem Inductor, und ist mit der Maschine, wie mit denen von Weston und Möhring, ein automatischer Strombrecher verbunden, welcher das Eintreten von Polarisationsströmen entgegengesetzter Richtung aus den Bädern in die Maschine verhindert.

Bei den nach Pacinotti-Gramme'schem Prinzip construirten dynamoelektrischen Maschinen können die Pole der Elektromagnete nur auf die äusseren Drahtwindungen des Ringes inducirend wirken, während die übrigen Theile desselben beinahe ganz unbeeinflusst bleiben und dadurch den Widerstand der Stromleitung erhöhen, was ausserdem noch zu nutzloser Wärme-

Erzeugung Veranlassung giebt. Dieser Nachtheil wurde bei den sogenannten Flachring-Maschinen dadurch zu vermeiden gesucht, dass an Stelle des cylinderförmigen Ringes ein solcher von flacher Form verwendet wurde,

Fig. 17.



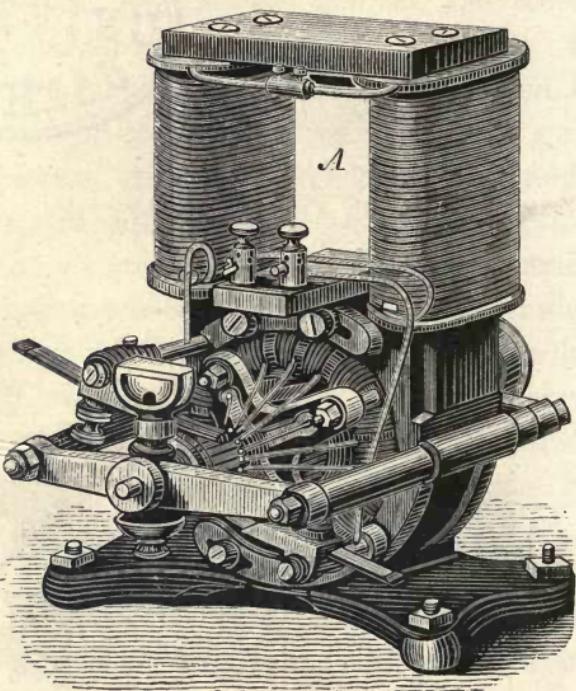
dessen Umwindung eine Induction von zwei Seiten gestattet.

Fig. 17 zeigt eine solche unter dem Namen Flachring-Maschine bekannte Modification der Gramme'schen Construction, wie sie zuerst von der Firma Siemens & Halske in Berlin und zwar schon im Jahre 1874 ausgeführt wurde. Dieselbe war auch für elektrolytische

Zwecke, für Niederschlag von metallischem Kupfer aus seinen Lösungen bestimmt.

Nach F ein haben indessen derartige Anordnungen den Nachtheil, dass die Drahtwindungen radial auseinandergehen, so dass der Ring, um einen Draht von

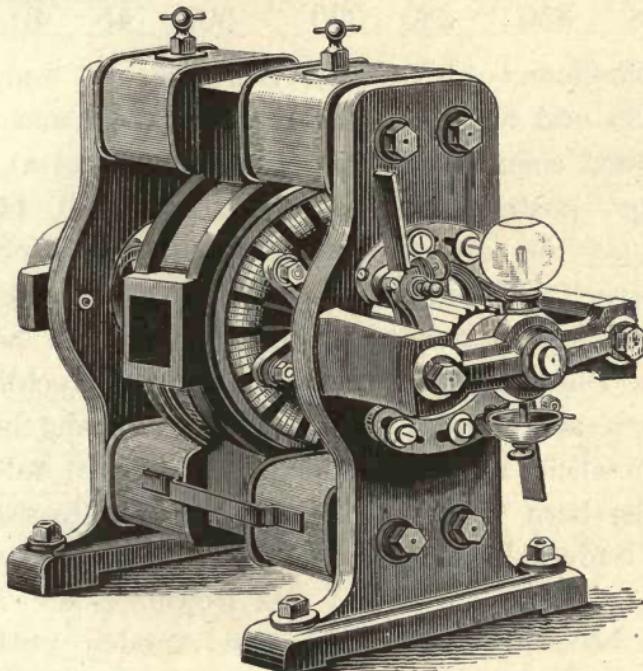
Fig. 18 A.



derselben Gesamtlänge und der gleichen Windungszahl aufnehmen zu können einen ungleich grösseren Durchmesser erhalten muss als bei Cylinderform. Hierdurch entsteht aber, besonders unter Einwirkung der Elektromagnete, ein bedeutend grösserer Widerstand gegen seine Bewegung, wodurch der Flachring verhältnismässig mehr Kraft zu seiner Rotation erfordert, als der cylinderförmige.

Diesen Nachtheil will nun F ein vermeiden, indem er den cylinderförmigen Ring beibehält, aber seine Befestigung auf der Rotationsaxe in einer eigenthümlichen Weise ausführt, welche es unter gleichzeitigem Anbringen entsprechend geformter Armaturen gestattet,

Fig. 18 B.



beinahe die ganze Länge seiner Drahtwindungen der Wirkung der Elektromagnete auszusetzen. (Genauere Beschreibung findet sich in: Glaser, »Die magnetelektrischen und dynamoelektrischen Maschinen.« Wien, A. Hartleben's Verlag.)

Fig. 18 zeigt die zwei hauptsächlichsten Anwendungen dieses Princips, und zwar ist Modell A für electrolytische Analyse im Laboratorium, Modell B mehr

für Galvanoplastik und Metallurgie bestimmt. Erstere wird in zwei Grössen ausgeführt und zwar zu folgenden Dimensionen und Preisen:

Stromstärke in Bunsen- Elementen	Maschinen-			Riemscheiben-		Ge- wicht Kg.	Preis Mk.
	Länge Mm.	Breite Mm.	Höhe Mm.	Durchm. Mm.	Breite Mm.		
10—12	320	250	350	30	30	28	275
15—18	350	280	390	50	45	40	325

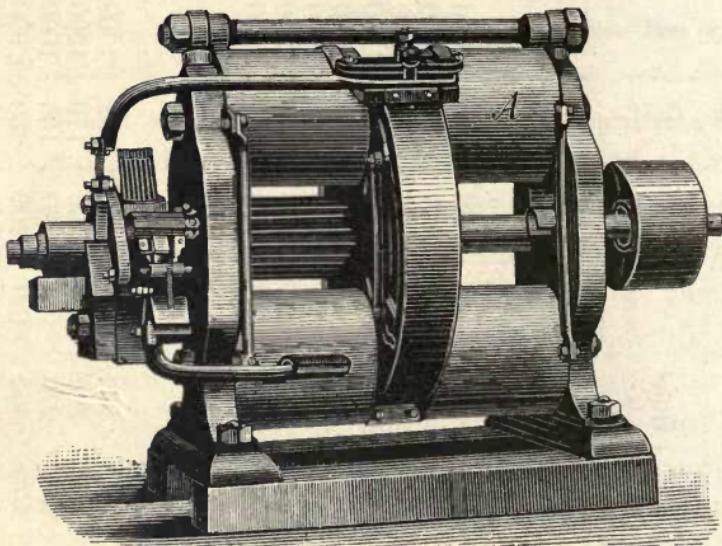
Dieselben, mit einem Schwungrad von resp.  $680 \times 35$  und  $820 \times 50$  Mm. Durchmesser und Breite, sowie mit einem Gesammtgewicht von 100, resp. 170 Kgr., kosten inclusive eines Rheostaten 445 bez. 535 M. — Für grössere Leistungen werden ebenfalls 2 Constructionen ausgeführt und zwar mit einem und mit zwei Stromabgebern. In der Tabelle auf Seite 81 sind die Dimensionen, Preise etc. der gebräuchlicheren Nummern aufgeführt: a) mit einem Stromabgeber und ausschliesslich für Kupferniederschläge, b) mit zwei Stromabgebern für Gold-, Silber-, Nickel-, Messing- und andere Bäder. Für letztere sind 2 Stromabgeber nothwendig, da sich während des Betriebes die in den Bädern befindlichen Waaren und Anoden polarisiren und dadurch die Eigenschaft erlangen, die Elektromagnete der dynamoelektrischen Maschine umzukehren, wodurch auch der von ihnen erzeugte Strom eine andere Richtung erhalten und den begonnenen Metallniederschlag wieder zerstören würde. Der eine Stromabgeber steht deshalb bei den Maschinen dieser Art nur mit den Windungen des Elektromagneten in Verbindung, während der andere den Strom für die Bäder liefert. Diese Einrichtung gestattet überdies, dass auch

Nr.	Kupferniederorschlag pro Stunde	Wärmeabfuhrfläche	Dimensionen der Maschine				Dimensionen der Riemsch.		Gewicht in Kg.	Touren pro Min.	Kraftverbrauch in Pferdestärken	Preis der Maschine	Preis der Verpackg.
			Ganze Länge	Ganze Breite	Ganze Höhe	Höhe der Ax.-mitte	Durch- messer	Breite					
a)	Gr.	Qu.-M.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.	Mm.	Mk.	Mk.	0.5	2000	275
200	45	0.25	320	250	350	100	30	30	40	1800	1.0	325	4
201	150	0.50	350	280	390	128	50	45	55	1500	1.5	375	5
202	275	1.0	480	250	360	190	75	50	105	1200	2.0	500	6
203	500	1.50	640	340	430	235	100	65	150	1000	3.0	800	8
204	1000	3.0	740	350	500	270	125	80	150	900	5.0	1350	12
205	1500	6.0	810	380	570	305	150	100	235	800	8.0	2100	18
206	3000	12.0	870	410	640	345	200	130	345	700	10.0	2650	25
207	6000	24.0	1150	540	760	410	250	170	475				
b)	Gr. pro Stunde auf 1 Qu.-M.												
	Silber	Nickel											
212	500	150	488	250	360	190	75	50	62	1500	1.0	435	7
213	1000	300	650	340	430	235	100	65	110	1200	1.5	580	9
214	2000	600	755	350	500	270	125	80	165	1000	2.5	925	13
215	4000	1100	825	380	570	305	150	100	250	900	4.0	1600	20
216	6000	1700	885	410	640	345	200	130	365	800	6.0	2400	27

mit grossen Maschinen kleine Gegenstände behandelt werden können, während bei den Maschinen der Rubrik a) die Bäder möglichst viel Waaren enthalten müssen, um die Elektromagnete der Maschinen zu kräftigen.

Bei der Flachring-Maschine von S. Schuckert in Nürnberg (Fig. 19) wird der flache Armaturring von den

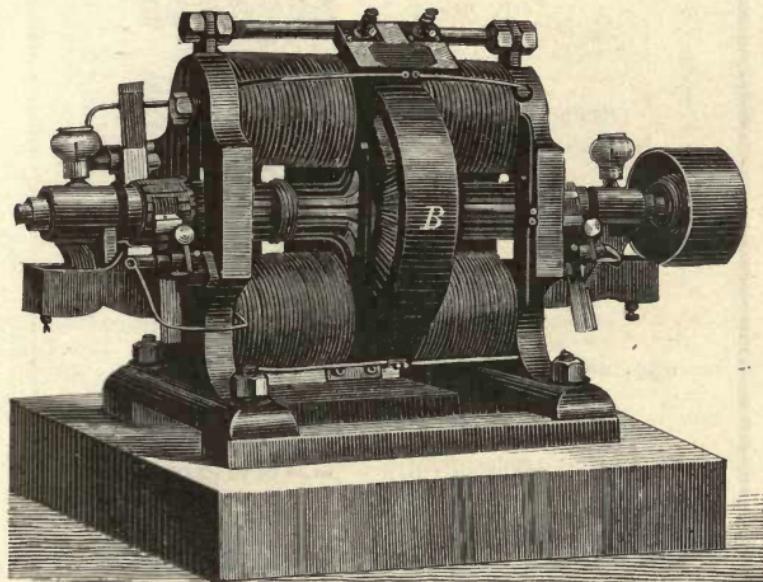
Fig. 19 A.



beiden Polschuhen der inducirenden Magnete, die sich beinahe zu einer Kapsel ergänzen, fast eingeschlossen. Der Kern des Eisenringes besteht aus dünnen, von einander isolirten Blechbändern, und der Collector und die Drahtbürsten sind ähnlich construirt, wie dieselben Theile in den Gramme'schen Maschinen. Auch bei dieser Construction hat man den Nachtheil, der Gramme'schen Maschine, dass nur ein verhältnissmässig geringer Theil der Kupferspiralen inducirt wird, wesentlich vermindert.

Die Tabelle auf Seite 84 giebt die Hauptdimensionen und Preise solcher Maschinen mit einem Stromabgeber. Die Angaben ihrer Leistungsfähigkeit sind das Maximum bei raschem Niederschlag von 3 Grm. Kupfer per Quad.-Mtr. und Stunde. Bei weniger Niederschlag wird der Kraftverbrauch geringer.

Fig. 19 B.



Die zweite Tabelle (Seite 85) behandelt dynamoelektrische Maschinen mit 2 Stromabgebern, wie sie für Vernickelung, Versilberung, Vergoldung und andere Bäder gebraucht werden, welche die Pole der Elektromagnete umkehren können. Die Angaben über Gewicht des erzielten Niederschlags beziehen sich auf die in den grösseren industriellen Etablissements gebräuchlichen Bädergrössen und Einrichtungen für guten Niederschlag.

Tabelle I: Maschinen mit 1 Stromabgeber.

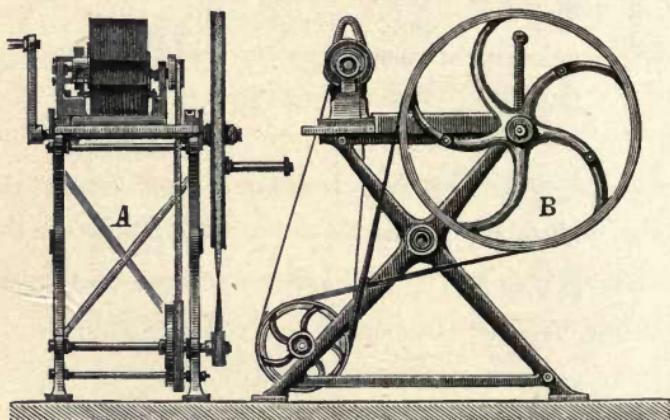
Modell-Nr.	Kupferniederschlag pro Stunde Kg.	Basader hintereinander	Warenfläche per Band Qu.-M.	Tourenzahl pro Minute	Kraftbedarf im Pferdek.	Riemsch.-Durchm. Mm.	Riemsch.-Breite Mm.	Gewicht Kg.	Länge m. Riemsch.	Breite Mm.	Höhe Mm.	Preis Mk.	Verpackung Mk.
G 0	0.15	1	0.5	1000	1	65	40	50	500	220	300	300	5
1/2	0.30	1	1	950	1.5	100	65	80	600	270	350	400	6
1	0.60	2	2	800	2	150	110	120	755	375	430	550	9
2	1.0	2	1.5	750	3	150	110	180	870	425	545	850	12
3	1.50	2	2	650	5.5	180	150	250	980	450	610	1500	20
4	2.60	3	3	600	7	210	175	360	1180	505	680	2250	28
5	5.40	5	5	550	9	240	200	420	1300	600	780	2600	35

Tabelle II: Maschinen mit 2 Stromabgebbern.

Modell-Nr.	Silber Gr.	Nickel Gr.	Touren pro Minute	Kraftbedarf im Pferdektr.	Riemesch.-Durchm. Mm.	Gewicht Kg.	Länge m. Riemesch.	Breite Mm.	Höhe Mm.	Preis der Maschine Mk.	Verpackung Mk.
							1	2	3	4	
550	170	1000	1	65	40	86	730	270	350	460	6
1200	350	800	1 1/2	100	65	130	900	375	430	630	10
2000	600	750	2 1/2	150	110	190	1030	425	545	960	14
3300	1000	650	3 1/2	180	150	265	1120	450	610	1700	22
4800	1500	550	5	210	175	340	1330	505	680	2550	30

Zu den besten Maschinen für elektrolytische Zwecke gehören noch verschiedene Constructionen von Siemens & Halske in Berlin. Fig. 20 zeigt zwei Typen von Magnetmaschinen dieser Firma, für gleichgerichteten Strom nach dem Cylindersystem. Dieselben bestehen aus einem mit isolirtem Draht bewickelten Eisencylinder, welcher zwischen den Polen von permanenten Magneten rotirt.

Fig. 20.



Derartige mit Chiffre  $M_1$  bezeichnete Maschinen mit 50 Stahlmagneten, mit Zahnradübersetzung und Kurbel für Handbetrieb und constanten Strom erzeugend, haben folgende Dimensionen: Länge 550 Mm., Breite 235 Mm., Höhe 460 Mm., Gewicht 81 Kgr., und entwickeln bei 120 Umdrehungen in der Minute an der Kurbel eine elektromotorische Kraft von 13 Daniells. Sie repräsentiren also bei dieser Geschwindigkeit eine Batterie von 7 Bunsen-Elementen von je 80 Quad.-Cm. Zinkoberfläche, eignen sich namentlich für elektrolytische

Analyse und andere Laboratoriumszwecke und kosten loco Wien pro Stück fl. 500. excl. Verpackung.

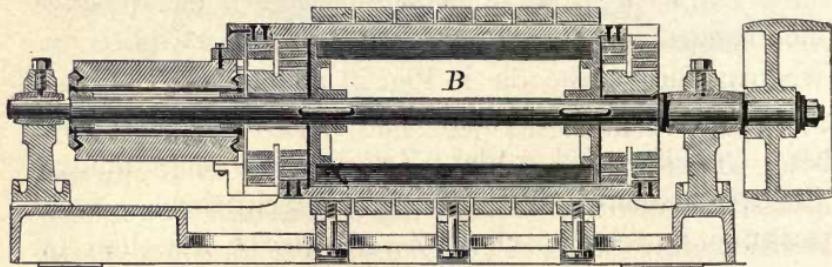
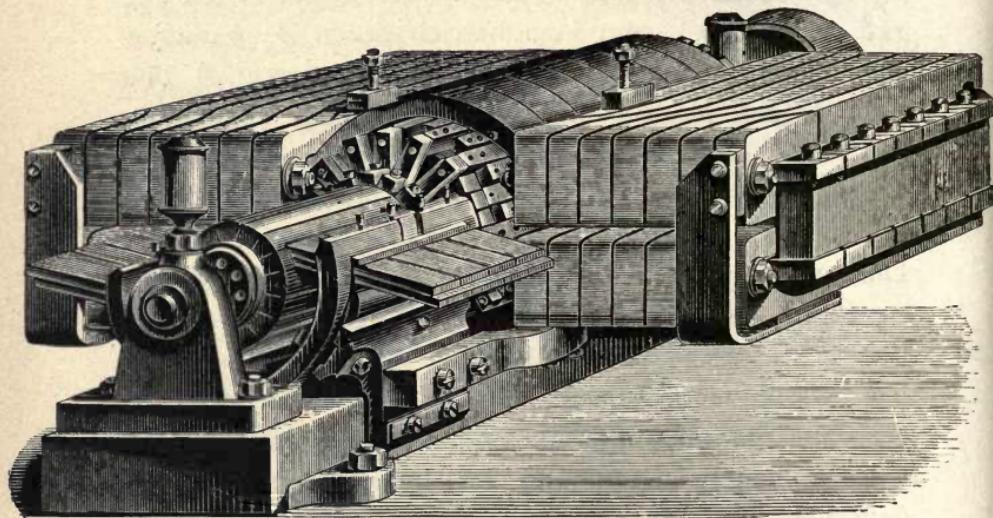
Ohne Zahnradübersetzung, mit Riemscheibe für Maschinenbetrieb kosten sie fl. 470; auf einem Tische mit gusseisernem Gestell, mit Riemscheiben, Schwungrad und Kurbel, zum Handbetrieb durch 2—4 Männer gleichzeitig, inclusive Riemen und Montirung fl. 660.

Modell M<sub>2</sub>, für starke Verkupferung in kleinem Betriebe, ähnlich der vorbeschriebenen mit 50 Stahlmagneten, hat folgende Dimensionen: Länge incl. Riemscheibe 600 Mm., Höhe 470 Mm., Breite 240 Mm., Durchmesser der Riemscheibe 115 Mm., Gewicht 81 Kgr. Die Maschine schlägt in einem Bade per Quad.-Cm. Kathoden-Oberfläche 120 Grm. Kupfer in der Stunde nieder, entwickelt bei  $\frac{1}{2}$  Pferdekraft Kraftverbrauch und 900 Touren eine elektromotorische Kraft von 14 Daniells und kostet mit Riemscheibe und Leerlaufscheibe fl. 470, excl. Verpackung.

Ungleich grössere Bedeutung haben die dynamoelektrischen Maschinen von Siemens & Halske gewonnen, für welche die in Fig. 21 abgebildete, im Jahre 1877 gebaute grosse dynamoelektrische Maschine typisch ist. Dieselbe wird in der »Zeitschrift für angewendete Elektricitätslehre«, 1881, wie folgt beschrieben: — Dem äusseren Ansehen nach schliesst sich die Maschine an die ältere liegende Form der Siemens & Halske'schen dynamoelektrischen Lichtmaschinen und verkörpert auch dasselbe System wie diese; nur die Zahl, Stärke und Herstellungsweise der Umwindungen ist eine ganz andere. Wie schon oben bemerkt, haben wirksame Maschinen für elektrolytische Zersetzung einen enorm

starken Strom, aber glücklicherweise nur in einen sehr geringen Leitungswiderstand zu liefern. Deshalb braucht die von ihnen entwickelte elektromotorische Kraft nicht

Fig. 21.



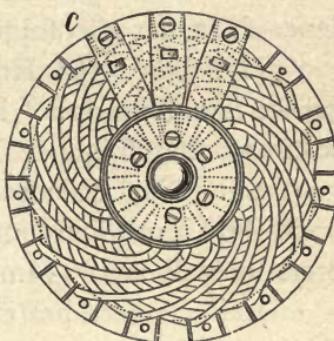
sehr gross, aber der Leitungswiderstand ihrer Umlaufwicklung muss sehr klein sein, d. h. es müssen zwar verhältnissmässig nur wenige, aber sehr dicke Umlaufwindungen vorhanden sein. Dieselben sind darum nicht mehr aus Draht, sondern aus dicken 4zölligen Kupfer-

barren hergestellt, welche, wie die Zeichnungen gut erkennen lassen, passend zusammengefügt sind, wie es die Stromführung erfordert.

Auf dem Inductions-Cylinder ist dabei die bekannte v. Hefner-Alteneck'sche Wicklung und Schaltungsweise in der Art durchgeführt, dass der Cylinder nur mit einer Leitungslage bedeckt ist; die Ueberkreuzungen an den Stirnflächen sind durch eigenthümlich geformte Kupferstücke von entsprechend grossem Querschnitt hergestellt, wie in Fig. *C*, welche die Stirnfläche, und in Fig *B*, welche den Längsschnitt des Inductions-Cylinders zeigt, deutlich zu sehen ist. Die Verbindungen mit den Sectoren des Commutator-Cylinders sind durch starke kupferne Winkel bewerkstelligt.

Auf den Schenkeln befindet sich auch nur eine Umwindungslage und, wie Fig. *A* erkennen lässt, nur 7 Umwindungen in jeder derselben. Der Leitungsquerschnitt jeder Umwindung beträgt daselbst 13 Qu.-Cm. Die Verbindungsstellen sind sämmtlich verschraubt und verlöthet. Die Isolationen zwischen den einzelnen Umwindungen und den anderen Maschinenteilen sind durchweg nicht etwa mittelst Baumwolle oder Seide hergestellt, sondern aus unverbrennlichem Asbest. Dies gestattet die Leistungsfähigkeit der Maschine so hoch zu steigern, dass sogar ihre so sehr dicken Leitungs-

Fig. 21.



theile noch sehr heiss, ohne Gefahr für die Maschine, werden können. Sie werden in Wirklichkeit auch sehr warm, trotzdem ihre nach aussen hin überall blank liegenden (geschwärzten) Kupferflächen eine ausnahmsweise gute Abkühlung bewirken, und mag schon dieser Umstand jedem, der einmal mit elektrischen Erwärmungs-Versuchen zu thun hatte, eine ungefähre Vorstellung von der Stärke des auftretenden Stromes geben.

Von solchen dynamoelektrischen Maschinen werden verschiedene Modificationen und Grössen geliefert, von denen hier nur die folgenden erwähnt werden sollen.

Modell *C*, für Reingewinnung von Metallen in grössererem Massstabe bei hüttenmännischem Betriebe bestimmt, hat folgende Dimensionen:

Länge incl. Riemscheibe 1405 Mm., Höhe 340 Mm., Breite 860 Mm., Durchmesser der Riemscheibe 300 Mm., Breite derselben 180 Mm., Gewicht des Ganzen 955 Kgr. — Dieselbe liefert bei raffinirtem Rohkupfer und einem Kraftverbrauch von 10 Pferdekräften in 24 Stunden 250 Kgr. Reinkupfer und kostet excl. Verpackung fl. 3800.

*C*<sub>2</sub>, zum gleichen Zweck dienend, hat folgende Dimensionen: Länge incl. Riemscheibe 930 Mm., Breite 720 Mm., Höhe 290 Mm., Gewicht 424 Kgr. Durchmesser der Riemscheibe 200 Mm., Breite derselben 100 Mm. Dieselbe liefert bei 6 Pferdekraftverbrauch in 24 Stunden 150 Kgr. Reinkupfer.

*C*<sub>6</sub> für starke Verkupferung (Clichéfabrication, Copiren von Formen u. s. w.): Länge incl. Riemscheibe 700 Mm., Höhe 590 Mm., Breite 290 Mm., Durchmesser der Riemscheibe 130 Mm., Breite 100 Mm.,

Gewicht 160 Kgr. Dieselbe betreibt bis vier hinten einander geschaltete Bäder, schlägt in jedem derselben bis 200 Grm. Kupfer pro Stunde nieder und entwickelt bei 1—1½ Pferdekraftverbrauch eine elektromotorische Kraft von 3—6 Daniells. Tourenzahl 400 bei 1 Bad, 650 bei 2, 800 bei 3, 900 bei 4 Bädern von je 2 Quad.-Mtr. Kathoden-Oberfläche.

$C_6$  für starke Versilberung, Vermessingung, Bronzirung, Verkupferung von Eisen brauchbar, aber nicht für Vernickelung. Dieselbe zeigt bei den gleichen Dimensionen, wie die vorhergehende Maschine und ½—1 Pferdekraftverbrauch eine Polspannung von 2·5—5 Daniells und wird je nach Grösse der Kathoden-Oberfläche mit 600—1000 Touren per Minute betrieben; sie schlägt in einem oder mehreren parallel geschalteten Bädern bis 300 Grm. Silber pro Stunde nieder, und ist dabei ein Umschlagen der Pole nicht möglich.

$C_6$  für Vernickelung, aber auch für Vermessingung, Bronzirung und Verkupferung von Eisen u. s. w., hat die gleichen Dimensionen, betreibt bei derselben Tourenzahl und Kraftverbrauch, aber einer Polspannung von 2—12 Daniells wie oben ein Bad oder mehrere parallel geschaltete Bäder, schlägt bis 50 Grm. Nickel pro Stunde nieder und vernickelt gut in 3 Minuten bis 1 Quad.-Mtr. Oberfläche.

---

## V.

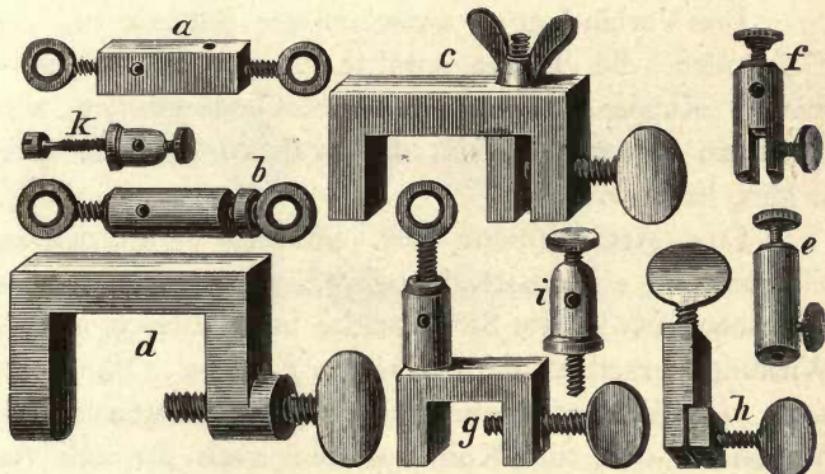
### Ueber Auswahl und Anordnung der Strom-Erzeuger für bestimmte Zwecke und Hilfs-apparate zur Stromregulirung etc.

Bei der Auswahl eines Strom-Erzeugers muss Rücksicht genommen werden auf die Quantitäten der zu verarbeitenden Lösungen und der davon abhängenden erforderlichen chemischen Arbeit und der Zeit, während welcher dieselbe verrichtet werden soll. Die galvanischen Elemente sollen während des Betriebes möglichst gut gegen die Erde isolirt sein. Ist der Strom zu schwach oder hört er sogar ganz auf, so muss nachgesehen werden, ob vielleicht eine Elektrode zerbrochen, eine Klemmschraube oxydirt oder corrodirt, ob eine Lösung zu arm an Salz oder ob zu viel Flüssigkeit corrodirt ist, endlich ob sich Incrustationen oder Niederschläge eines Salzes oder Metalles und dadurch schädliche Nebenschliessungen gebildet haben.

Die einzelnen Verbindungen im Stromkreise sollen möglichst wenig Widerstand bieten, zur festen Verbindung von Drähten oder Metallplatten eignet sich

daher am besten eine gute Löthung, während für häufiger ein- und auszuschaltende Verbindungen Quecksilberverbindungen genommen werden, d. h. mit Quecksilber gefüllte Glasnäpfchen, in welche an die Elektroden gelöthete amalgamirte Kupferdrähte von 5 Mm. Dicke tauchen. Auch löthet man wohl die eine Elektrode an eine, horizontal auf dem Boden des Quecksilber-

Fig. 22.



napfes befestigte Kupferscheibe, auf welcher der von der anderen Elektrode ausgehende, am Ende sorgfältig geebnete und amalgamirte Kupferdraht aufliegt.

Gewöhnlich begnügt man sich aber in der Praxis mit Klemmschrauben, welche die an den betreffenden Metall- oder Kohlenstücken angelötheten Kupferstreifen aufnehmen, und löthet bei stationären Verbindungen die Enden der letzteren zusammen.

Fig. 22 zeigt die gebräuchlichsten Formen solcher Klemmen, wie sie von Keiser & Schmidt zu folgenden

Preisen geliefert werden. *a*) für 2 Drähte, vierkantig oder rund 30 Pf., *b*) für Draht und Blech 50 Pf., *c*) für Kohlenplatten je nach Dicke von M. 1—1·50, *d*) für 20 Mm. dicke Kohlenplatten, *e*) für 2 Drähte 50 Pf., *f*) für Draht und Blech 50 Pf., *g*) für Kohlenplatten von 10 Mm. Dicke 60 Pf., *h*) für Draht und Blech oder für 2 Bleche 40 Pf., endlich *i*) mit Holzschraube für Apparate 50 Pf. und *k*) mit Metallschraube je nach Grösse von 50 Pf. bis 1 M.

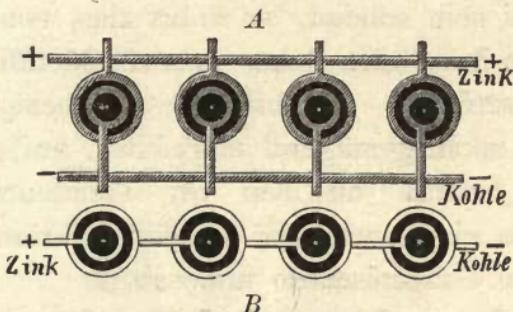
Die Verbindungen zwischen der Batterie und den Elektroden, die Leitungsdrähte, sind aus möglichst reinem Kupfer herzustellen, die Contactstellen sind blank zu halten und soll die Drahtstärke nicht unter 1 Mm. betragen.

Das Arrangement der einzelnen galvanischen Elemente zu einer Batterie oder Säule hat auf die mit derselben entwickelte Stromstärke und dadurch auf die Wirkung derselben den grössten Einfluss. Man kann z. B. vier Elemente nebeneinander stellen und alle Zinkplatten für sich, alle Kohlenplatten auch für sich verbinden, wie es in Fig. 23 *A* schematisch dargestellt ist. In diesem Falle wird an vier verschiedenen Stellen gleichzeitig die gleiche Flüssigkeitsschicht durchschritten und, da die Oberfläche viermal grösser ist, als bei einem einzelnen Elemente, der Widerstand also viermal kleiner, so wird die Stromstärke vermehrt. Combiniren wir hingegen vier Elemente hintereinander derart, dass immer die Zinkplatte des einen Elementes mit der Kohlenplatte des nächsten verbunden ist (Fig. 23 *B*), so durchwandert der Strom eine gleich grosse Flüssigkeitsschicht viermal hintereinander, in Folge dessen

der Widerstand viermal grösser, also die Stromstärke geringer sein wird. Die erste Form bezeichnet man als Combination auf Quantität, Stromstärke oder Strommenge, die letztere aber als Verbindung auf Stromspannung, Combination auf Spannung.

Nach dem Ohm'schen Gesetz erreicht die Wirksamkeit des galvanischen Stromes dann ihr Maximum, wenn sein innerer Widerstand gleich ist dem Widerstand im äusseren Stromkreise; doch ist nach Uppenborn

Fig. 23.



dies Gesetz in der Praxis dahin zu modifizieren, dass der innere Widerstand stets kleiner als 50 Percent, in der Regel nicht mehr als  $\frac{3}{8}$  des äusseren Widerstandes sein soll, und wir werden nun je nach dem Leitungs-widerstande, den ein Bad dem Strom entgegenseetzt, die eine oder andere Art der Verbindung wählen. Dicke Bäder, z. B. alte, potaschehaltige Cyankalibäder, sowie solche, in denen mit sehr kleinen Anoden gearbeitet wird, oder deren Temperatur eine sehr niedrige ist, werden stets die Verbindung der Elemente auf Stromspannung erfordern. Bei gut leitenden Bädern aber, grossen Anodenflächen oder vorgewärmten Bädern dürfte die Verbindung auf Quantität oft vorzuziehen sein.

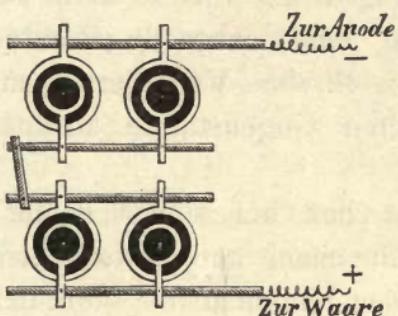
Ferner lässt sich bezüglich der elektromotorischen Kraft für eine bestimmte elektrolytische Leistung aus dem Ohm'schen Gesetz der Grundsatz ableiten: Den grössten Nutzeffect einer Stromquelle erhält man, wenn ihre elektromotorische Kraft doppelt so gross ist, als die durch Polarisation im Elektrolyt hervorgerufene elektromotorische Gegenkraft.

Nach Kick ist die Stromstärke bei vielen Elektrolyten gar nicht so wesentlich, wie gewöhnlich angenommen wird, und wenn sie bei manchem doch von Einfluss zu sein scheint, so röhrt dies von secundären Vorgängen her, oder daher dass die Metallabscheidung indirect stattfindet. Er hält die diesbezüglichen Vorgänge für nicht genügend aufgeklärt, und giebt diesem Umstand Schuld an den oft abenteuerlichen Anschauungen einer-, und der Geheimnisskrämerei bei den praktischen Galvaniseuren andererseits.

Dieselben pflegen oft 5, 6 und mehr Elemente hintereinander auf Spannung zu combiniren, während andere behaupten, dass bei gut leitenden Bädern und richtig gewähltem Verhältniss zwischen Anodenflächen und Waarenflächen es nicht angezeigt ist, mehr als zwei Elemente auf Spannung zu verbinden. — Dr. Langbein giebt folgende Anweisung: Die Waarenflächen sollen gleich sein der Summe der wirksamen Zinkflächen der Elemente. Da nun bei Combination auf Spannung die Strommenge nicht vermehrt wird, kann man bei Abschätzung der Waarenfläche, die gleichzeitig in ein Bad gebracht werden darf, nur die innere Zinkfläche eines Elementes in Anrechnung bringen. Genügt dieselbe, so braucht man nur das Element mit

einem gleich grossen auf Spannung zu verbinden und die geeignete Batterie ist fertig. Ist aber die Waarenfläche grösser als die Zinkfläche eines Elementes, so combinire man zwei solcher Elemente nebeneinander auf Strommenge, d. h. Zink mit Zink, Kohle mit Kohle, zwei andere gleich grosse Elemente in gleicher Weise, und verbinde schliesslich die Zinke der einen Gruppe mit den Kohlen der anderen Gruppe, wie dies in Fig. 24 schematisch dargestellt ist. Man kann auf

Fig. 24.



diese Weise (gemischte Combination) Gruppen von 3, 4, 5 und mehr Elementenpaaren zusammenstellen, nur müssen alle Elemente gleich hoch mit Flüssigkeit gefüllt sein. —

Auch auf den Betrieb mittelst dynamoelektrischer Maschinen haben die mehrfach erwähnten Polarisations-Erscheinungen nachtheiligen Einfluss, da bei einer zufälligen oder absichtlichen Unterbrechung des Betriebes die polarisierten Elektroden einen Strom von entgegengesetzter Richtung erzeugen, der sich durch die ganze Maschine fortsetzt und hier die Polarität der Elektroden umkehrt, so dass aus dem früheren Nordpole ein

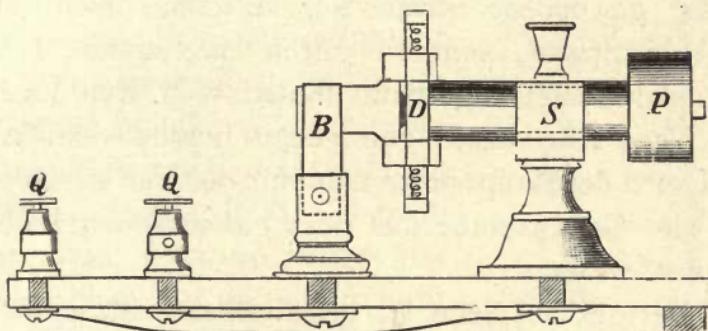
Südpol wird. Nun beruht aber die dynamoelektrische Wirkung der Maschine auf dem Vorhandensein eines remanenten Magnetismus in den Elektromagneten und die Richtung des erzeugten Stromes hängt ab von der Polarität dieses kleinen Restes magnetischer Kraft in den Eisenkernen. Würde man nun, nachdem durch den Entladungsstrom der Zellen die Pole der Elektromagnete umgekehrt worden sind, die Maschine ohne Weiters wieder in Bewegung setzen, so würde ein Strom von der entgegengesetzten Richtung des ersten erzeugt; in den Zersetzungszellen würden daher auch die Producte der Zersetzung eine entgegengesetzte Richtung annehmen und z. B. bei Versilberungsarbeiten die im Bade befindlichen Gegenstände anstatt versilbert ent-silbert werden.

Gramme hat bei seiner früher beschriebenen Maschine durch einen automatisch wirkenden Stromunterbrecher den Gegenstrom von der Maschine abgehalten, so dass in den Elektromagneten kein Polwechsel eintreten kann. Die spätere Wiedereinschaltung wird mit Hilfe eines Strombrechers bewirkt, welcher aus einem drehbaren Eisenstück mit Gegengewicht besteht, welches die ableitenden Bürsten mit den Elektromagneten in Verbindung setzt. So lange diese stark magnetisirt sind, halten sie das Eisenstück fest und der Strom kann aus dem Ringe zu den Elektromagneten und den Metallbädern übergehen. Wenn jedoch die Maschine aus irgend einem Grunde anfängt langsamer zu gehen, verlieren die Elektromagnete ihre anziehende Kraft, das Gegengewicht im Strombrecher kommt zur Wirkung und hiermit das verbindende

Eisenstück von den Bürsten; der Strom des Ringes kann nun nicht mehr zu den Elektromagneten übergehen, die Leitung ist unterbrochen und der Gegenstrom verhütet. Die Elektromagnete behalten daher stets dieselbe Polarität und die Maschine kann nach jedem Stillstande sofort wieder in Bewegung gesetzt werden

Der dem gleichen Zwecke dienende Stromschliesser und Oeffner von Weston besteht aus einer Scheibe,

Fig. 25.



welche auf einer Welle befestigt ist. Diese ruht im horizontalen Lager der Säule *S* und wird durch Riemen und Riemscheibe *I* von der Maschinewelle aus gedreht (Fig. 25). Die Scheibe *D* ist mit zwei radialen Schlitzten versehen, in welchen je ein Gleitstück gleiten kann. Diese Stücke werden durch justirbare Spiralfedern nach der Axe der Scheibe hin gedrückt, und zwar gegen eine Metallnabe, welche sich von der Scheibe hin nach aussen erstreckt und von der Welle, auf der die Scheibe sitzt, gut isolirt ist. Gegen die Nabe legt sich auch eine Feder *B* an, welche an einer Säule befestigt ist. Die erwähnten Säulen sind mit den Klemmen *Q* verbunden, von denen die äusseren Leitungsdrähte aus-

gehen. Ist nun die Geschwindigkeit der Maschine unter ein bestimmtes Mass gesunken, so bilden die Gleitstücke mit der Nabe einen elektrischen Contact. Der auftretende Gegenstrom durchfliesst alsdann nur den Stromschliesser, da dieser weit weniger Widerstand bietet als die innere Leitung der Maschine. Erreicht aber die Geschwindigkeit der Maschine eine bestimmte Grösse, so treibt die Centrifugalkraft die Gleitstücke ausser Berührung mit der Nabe, so dass der wiederum stärker gewordene Strom der Maschine nicht durch den Hilfsapparat, sondern durch die äussere Leitung bezw. den Zersetzungstrom fliesst. — Durch Einschaltung eines Rheostaten von genau bemessenem Widerstand wird der Hauptstrom auch für den Fall geschlossen, dass alle Gegenstände aus dem galvanischen Bade genommen werden.

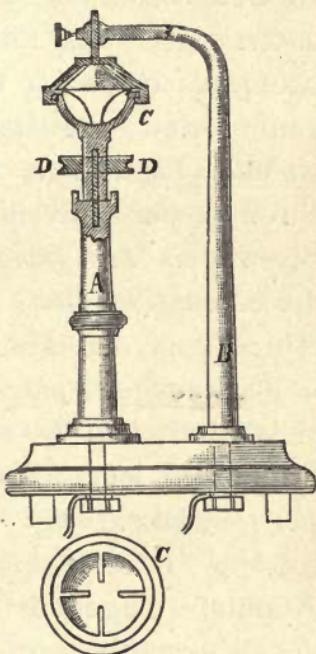
Bei der auf Seite 75 beschriebenen Maschine von Möhring & Bauer ist eine Modification des Weston-schen Apparates angewandt worden, durch welche die Centrifugalkraft dreier Gleitblöcke, die sich in je einem Schlitze einer am linken Ende des Stromsammlers befindlichen Scheibe bewegen, dazu benutzt wird, beim Stillstande und bei zu langsamem Laufe der Maschine ein etwa in den Bädern entstehendes Rückströmen der Elektricität zu verhüten, indem die Blöcke erst bei einer gewissen Geschwindigkeit der Maschine sich an den Rand anlegen, sonst aber die Verbindung zwischen den beiden Theilen des Stromsammlers aufheben.

Weston hat noch eine andere Vorrichtung construirt, mit welcher er den gleichen Zweck dadurch erreichen will, dass er den Elektromagneten der Maschine

stets die gleiche Polarität sichert. Dieselbe ist nebenstehend in Fig. 26 abgebildet und beruht im Wesentlichen auf der Einrichtung, dass neben der Maschine zwei metallene Ständer angebracht werden, welche, wie im vorigen Falle, mit den Klemmen verbunden sind, von denen die äusseren Leitungsdrähte ausgehen (Fig. 26). Auf dem Ständer *A* steht eine drehbare Schale *C*, welche durch Rippen in vier communicirende Fächer getheilt und bis zu bestimmter Höhe mit Quecksilber gefüllt ist. Der zweite Ständer *B* trägt einen Draht, welcher in beliebiger Höhe feststellbar in das Gefäss *C* hineinreicht. Das Letztere kann von der Maschine aus mittelst Schnur und Schnurscheibe *D* in Umdrehung versetzt werden, wobei dann das Quecksilber vermöge der Centrifugalkraft mitten in der Schale fällt, an den Rändern aber steigt.

Dadurch wird der, während der Ruhe in das Quecksilber tauchende und so kurz die Spulen der Maschine schliessende Draht blossgelegt, der kurze Schluss aufgehoben und in Folge dessen circulirt der Strom in dem, von den Klemmen ausgehenden äusseren Schliessungskreis. Bei abnehmender Geschwindigkeit kommt der Draht schliesslich wieder mit dem Quecksilber in Berührung und bildet einen kurzen Schluss

Fig. 26.



für den Polarisationsstrom, der also nicht in die Spulen der Maschine eintreten kann.

Zu den wichtigsten Apparaten für elektrolytische Operationen aller Art gehören die zum Messen der Stromstärke dienenden (Galvanometer, Galvanoskope, Rheometer, Bussolen etc.), weil man mit deren Hilfe am besten sich über die Wirkungsweise seines Apparates unterrichten kann. Kick sagt: Was der Indicator bei der Dampfmaschine ist, das ist der Rheometer in der Galvanoplastik. — Es ist häufig wünschenswerth zu wissen, welche Quantitäten Metall man mittels verschiedener Stromquellen galvanisch zu fällen vermag. Ist in den Stromkreis des galvanoplastischen Apparates der Rheometer eingeschaltet, so kann man aus dem Grade der Ablenkung der Magnetnadel unmittelbar die Niederschlagsmengen jedes beliebigen Metalles nach dem elektrolytischen Gesetz durch Auflösung einer einfachen Proportion leicht finden, wenn die den einzelnen Ausschlagswinkeln der Nadel entsprechendere Wasserzersetzung oder Kupferfällung in einer Tabelle dem Apparate beigegeben ist. Natürlich ist bei Einschaltung des Rheometers in den Schliessungskreis darauf zu sehen, dass die Nadel auf Null zeigt, so lange der Strom nicht geschlossen ist, oder mit anderen Worten, der Leitungsbogen des Rheometers muss im magnetischen Meridian liegen. Ohne Anwendung des Rheometers ist eine bestimmte Angabe der Niederschlagsmenge nicht möglich, wohl aber lassen sich zu an nähernder Orientirung nachstehende Zahlen geben:

Es ist in einer Stunde bei 0·1 Qu.-Mtr. Elektrodengrösse eine Kupferfällung aus angesäuertem Kupfer-

vitriolbade zu erhalten: durch ein Daniell-Element von 1·2 Gr., Smee- 1, Bunsen-Element 2 und durch eine Noe'sche Thermo-Säule mit 128 Elementen von 3·4 Gr. — Auch lässt sich die stündliche Niederschlagsmenge nach Waltenhofen's Formel berechnen:

$$p = 0.003565 \frac{e}{u + \varrho \frac{d}{nf}} \times M.$$

Hierbei wird  $p$  in Grammen gefunden, wenn die elektromotorische Kraft  $e$  für ein Daniell'sches Element mit 12, für ein Smee'sches Element mit 6, für ein Bunsen-Element mit 20, für ein Noe'sches Thermo-Element mit 1 in Rechnung gebracht wird. Ferner bedeutet  $M$  das Aequivalentgewicht des gefällten Metalles (für Kupfer 31·7, für Gold 196 etc.);  $u$  ist der vorher zu ermittelnde Widerstand in einem Element und  $\varrho$  der Leitungswiderstand der Flüssigkeit, bezogen auf 1 Qu.-Cm. der Elektroden im Abstande von 1 Cm., und beträgt bei concentrirter Kupfervitriol-Lösung 21, bei mit 3% Schwefelsäure angesäuerter, auf 35° B. verdünnter Kupfervitriol-Lösung 12·3 u. s. w.;  $d$  ist der Plattenabstand in Centimetern,  $n$  die Zahl der Elemente der Batterie,  $f$  die Plattengrösse (Elektrodengrösse) in Quadrat-Centimetern.

Auf eine Beschreibung der zahlreichen Stromstärkemesser können wir uns hier natürlich nicht einlassen. Eine der besten Constructionen ist die Uppenborn'sche, welche zum directen Ablesen der Stromstärken in Ampères eingerichtet, und durch das elektrotechnische Bureau von Uppenborn jun. in Hannover bezogen werden kann.

Tabelle I.

Name des Elementes	Beschaffenheit	Elektromotorische Kraft in Volts nach					
		Clark Sabine	Sprague	De la Rive	Beetz	Naclari	Du Moncel
Wollaston	Amalgamirtes Zink und Kupfer in ver- dünnter Schwefelsäure (1:12)	0.886	0.861	0.719	—	—	—
Smees	Amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefel- säure, platinirtes Silber oder Platin in verdünnter Schwefelsäure (1:12)	1.098	1.107	0.541	—	1.192	—
Daniell	Amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefel- säure (1:4), Kupfer im gesättigter Kupfer- vitriol-Lösung	1.079	1.079	1.079	—	1.079	—
»	Zink in verdünnter Schwefelsäure (1:12), Kupfer in gesättigter Kupfervitriol-Lösung	0.978	—	—	—	—	0.98
»	Zink in verdünnter Schwefelsäure (1:12), Kupfer in gesättigter Nitratlösung	1.00	—	—	—	—	—
Minotto	Zink in Salmiak, Kohle mit Mangansuper- oxyd in Salmiak	—	—	—	—	0.96	—
Callaud	—	—	—	—	—	0.97	—
Ponci	—	—	—	—	—	0.993	—
Leclanché	—	—	—	—	—	—	—
		1.481	1.561	1.942	1.259	—	—

Tabelle II.

Name des Elementes	Beschaffenheit	Elektromotorische Kraft in Volts nach					
		Clark Sabine	Sprague	De la Rive	Beetz	Naclari	Du Moncel
Leclanché	Zink in Kochsalzlösung, Kohle mit Mangansuperoxyd in Kochsalzlösung	—	1.493	—	—	1.360	1.34
Marie Davy	Zink in verdünnter Schwefelsäure (1:12), Kohle in schwefelsaurem Quecksilberoxydul	1.524	1.542	—	—	1.482	1.44
Grove	Zink in verdünnter Schwefelsäure (1:12), Platin in rauchender Salpetersäure	1.956	—	—	—	—	—
»	Zink wie oben, Platin in Salpetersäure von 1.38 Dichtigkeit	1.809	—	—	1.817	1.88	—
Bunsen	Zink wie oben, Kohle in rauchender Salpetersäure	1.964	—	—	—	—	1.95
»	Zink wie oben, Kohle in Salpetersäure (Dichtigkeit 1.38)	1.888	—	—	1.941	1.88	—
Grenet	Zink wie oben, Kohle in Kalibichromat	2.028	1.905	—	—	2.12	—
Callan	Zink und Kohle in Kalibichromat	—	—	—	—	1.825	—
	Zink in Schwefelsäure wie oben, Eisen in Salpetersäure	—	—	—	—	1.991	—

Zum Schluſſe dieses Capitels reproduciren wir auf Seite 104 und 105 zwei Tabellen (nach Ferrini) über die elektromotorische Kraft der gebräuchlicheren galvanischen Elemente.

---

## VI.

### Apparate und Geräthe für elektrolytische Operationen.

Wir beabsichtigen im Nachfolgenden natürlich nicht, eine detaillierte Schilderung aller Neben-Apparate der einschlägigen Disciplinen und insbesondere der sehr zahlreichen und dem Fachmanne wohlbekannten für analytische Untersuchungen zu geben, beschränken uns vielmehr auf die Darstellung und Beschreibung solcher Apparate, welche wesentlich für elektrolytische Zwecke bestimmt sind.

Zur qualitativen Analyse bedient sich Schucht der in Fig. 27 abgebildeten Vorrichtung. In ein 100 bis 120 Mm. hohes, 15 Mm. weites starkes Reagensglas, welches durch einen Korkstopfen mit Paraffinüberzug verschlossen ist, reichen bis zum Boden zwei Platin-drähte von  $1\frac{1}{2}$  Mm. Dicke, welche über dem Stopfen durch kleine Klemmschrauben mit den Drähten der Batterie verbunden sind. Das Reagensglas steckt man durch den Kork eines feststehenden Glascylinders oder spannt es in Holzklemmen fest.

Schweder empfiehlt für elektrolytische Untersuchungen Bechergläser, mit Uhrgläsern als Deckel,

welche mit geeigneten Oeffnungen für die Poldrähte versehen sind.

Die jetzt gebräuchlichsten Formen der negativen Elektroden für quantitative analytische Operationen mit Hilfe der Elektrolyse zeigt Fig. 28, und zwar wurden dieselben zuerst von der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction angewendet. Sind grössere Partien

Fig. 27.

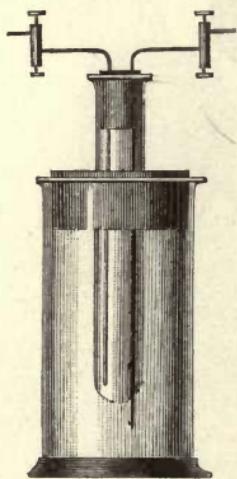
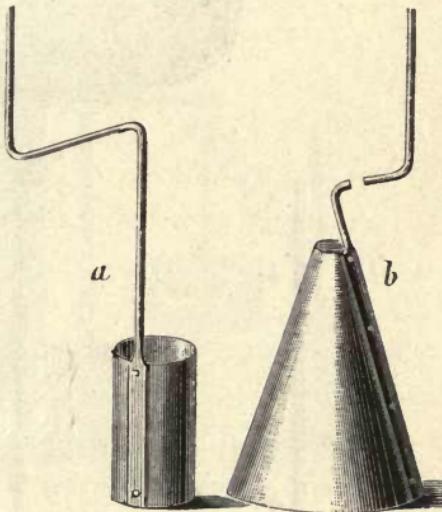


Fig. 28.



eines Metalles zu bestimmen, so soll das in der halben natürlichen Grösse dargestellte cylinderförmige Platinblech (*A*) vorzuziehen sein, während man für geringere Quantitäten den ebenfalls in halber natürlicher Grösse abgebildeten conischen Platinmantel (*B*) verwendet. — Classen nimmt statt dieser Formen eine dünn ausgeschlagene tiefe Platinschale (Fig. 29) und die deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt in Frankfurt a. M. hat auf Veranlassung des eben genannten Analytikers an Stelle der theueren Platinschalen, mit Platin ausgelegte Nickel-

blechschalen angefertigt, welche im Stande sein sollen ganz dieselben Dienste zu leisten, wie solche von reinem Platin. Nur ist zu beachten, dass die Schalen nicht gegläut, sondern nur im Luftbade getrocknet werden

Fig. 29.

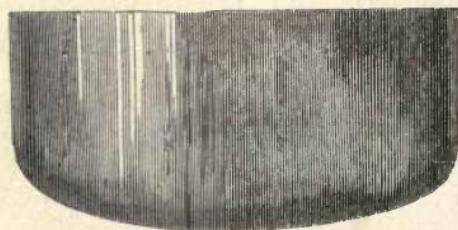
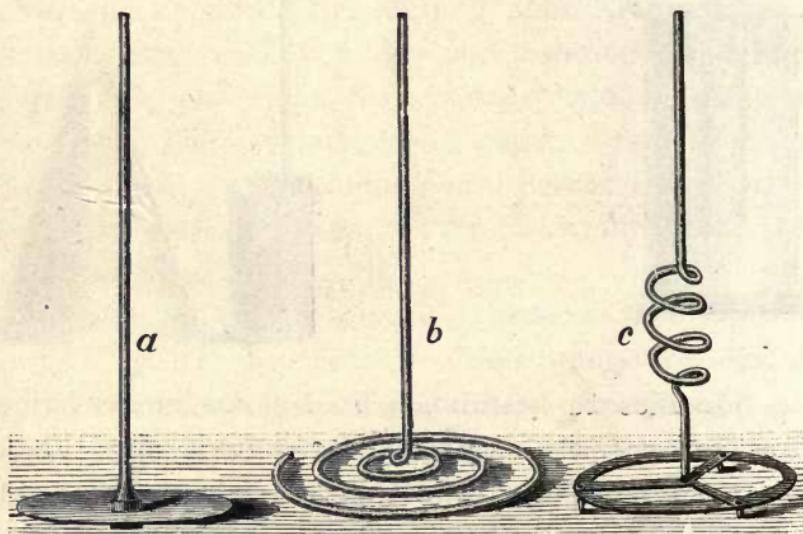


Fig. 30.

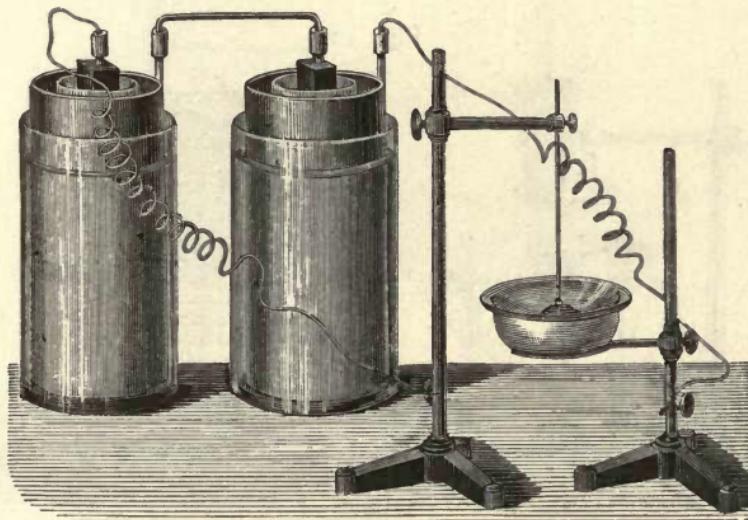


dürfen, da sonst die äusseren Nickelflächen anlaufen würden. Als zweckmässigste Form der Platinschale empfiehlt Classen die in Fig. 29 in halber natürlicher Grösse abgebildete.

Fig. 30 zeigt die bezüglichen positiven Elektroden und zwar ist *a* die von Classen in Verbindung mit

Platinschalen gebrauchte Form, während *b* und *c* die von der Mansfeld'schen Hütten-Direction verwendeten Modelle darstellen. Erstere besteht aus einem mässig-dicken Platinblech von ca. 45 Mm. Durchmesser, welches mit Hilfe eines Platinschräubchens an einem ziemlich starken Platindraht befestigt ist. — Fig. 31 zeigt die

Fig. 31.

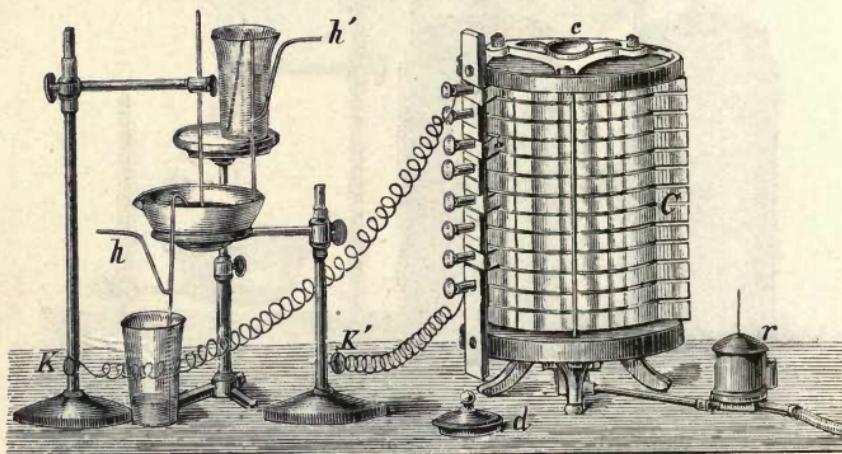


ganze Anordnung einer elektrolytischen Fällvorrichtung mit Classen'schen Elektroden, wobei 2 Bunsen-Elemente als Strom-Erzeuger dienen. Um Verlust zu verhüten, ist die Platinschale mit einem Uhrglas bedeckt, in welches in der Mitte ein kleines Loch gebohrt ist.

Ist man genöthigt, ein Metall aus saurer Lösung elektrolytisch zu fällen (so z. B. Kupfer bei Gegenwart von Zink oder Eisen), so muss nach beendigter Fällung das Auswaschen des Metalls ohne Unterbrechung des Stromes geschehen. Classen empfiehlt in diesem Falle

die durch Fig. 32 dargestellte Anordnung. Es stehen bei derselben die beiden Messingstative  $K$  und  $K'$ , von welchen das zweite die Platinschale  $h'$  trägt, mit einer Clamond'schen Säule  $C$ , wie sie auf Seite 64 beschrieben, oder auch mit einer Batterie von Bunsen'schen oder Meidinger'schen galvanischen Elementen oder endlich mit einer passenden elektromagnetischen oder dynamoelektrischen Maschine in Verbindung. Die kleinen Glas-

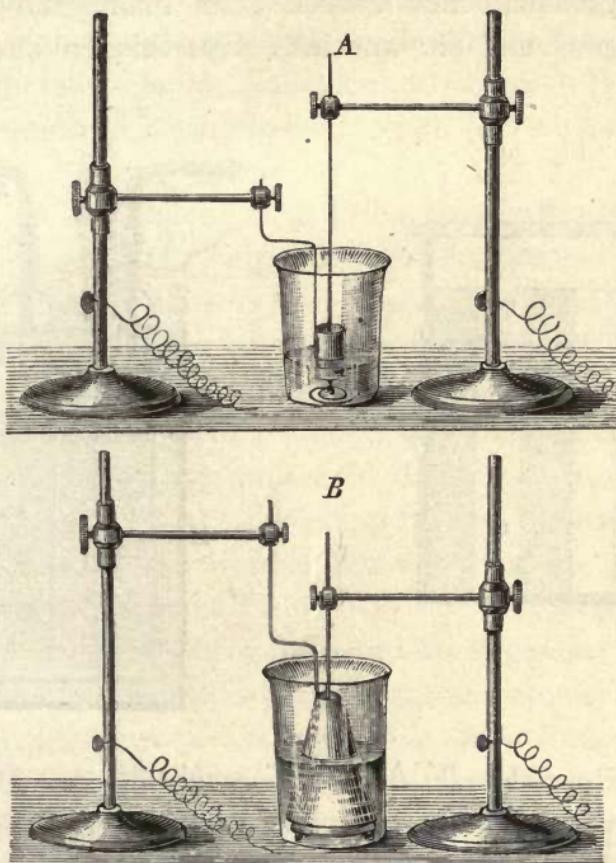
Fig. 32.



heber  $h$  und  $h'$  von gleichen Diomensinen dienen dazu, nach beendetem Fällung das reducirete Metall auszuwaschen, ohne dass der Strom unterbrochen wird. Ob die saure Flüssigkeit entfernt ist, erkennt man leicht daran, dass an der positiven Elektrode keine Gasbläschen mehr sichtbar sind; man nimmt dann den Heber  $h'$  aus der Flüssigkeit heraus, lässt den Inhalt der Platinschale abfliessen, übergiesst das reducirete Metall zur Entfernung des anhaftenden Wassers zunächst mit starkem Alkohol, dann mit absolutem Aether und trocknet im Luftbade bei 90—100°.

Fig. 33 zeigt die Anordnung mittelst Elektroden der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction und zwar ist in *A* als negative Elektrode ein cylind-

Fig. 33.



drisches Platinblech Fig. 28a und als positive ein spiralförmig aufgewundener Platindraht Fig. 30b verwendet. Die positive Elektrode der Anordnung *B* (Fig. 33) besteht aus einem auf 3 Füssen ruhenden flachen Platinring, von dem aus nach der Mitte drei radiale Blechstreifen führen, und einem Platindraht, welcher im Mittelpunkt

dieses Blechstreifens festgenietet ist. Die negative Elektrode hat in diesem Falle die Form des in Fig. 28b abgebildeten conischen Platinmantels.

Natürlich erleiden diese Combinationen je nach dem augenblicklichen Zweck sehr mannigfaltige Abänderungen, und für specielle Operationen sind auch

Fig. 34.

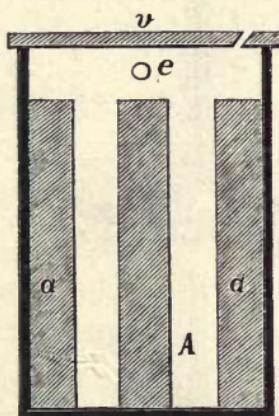
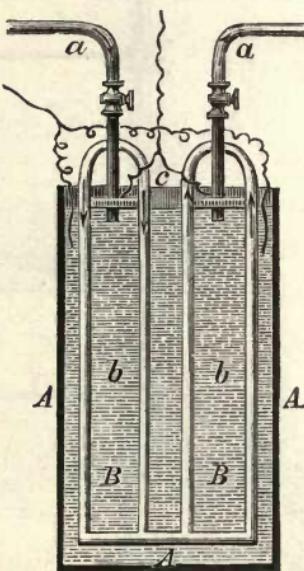


Fig. 35.



allerlei abweichende Apparate construirt worden, von denen hier nur die folgenden erwähnt werden sollen.

Fischer benutzt zur Zersetzung geschmolzenen Kalium-Magnesiumchlorids behufs Gewinnung von Magnesium längliche Gefässe aus Graphit oder Magnesia, welche an beiden Längsseiten die positiven Kohlenplatten  $\alpha$  (Fig. 34), in der Mitte die negative (oder umgekehrt) enthalten. Das reducirende oder indifferente Gas wird bei  $e$  eingeführt, das Gasgemisch entweicht

theils durch die Fugen zwischen Gefäss und Deckel *v*, theils durch ein Rohr am entgegengesetzten Ende der Zelle. —

Bunsen bedient sich zur Darstellung von Magnesium mittelst Chlorzink eines etwa 90 Mm. hohen, 50 Mm. weiten Porzellantiegels, welcher durch eine bis zur halben Tiefe herabreichende Scheidewand in zwei Hälften getheilt ist und durch deren Deckel die beiden Kohlenpole der Batterie gehen. —

Zur Darstellung von Ozon verwendet E. Hagen in Ealing ein mit angesäuertem Wasser gefülltes Gefäss *A* (Fig. 35), in welchem zwei cylindrische Gefässer *B* und in diesen wieder engere Behälter *b* hängen. Letztere sind ebenfalls mit angesäuertem Wasser gefüllt, in welches die eine Elektrode *e* einer Elektricitätsquelle taucht, während die andere in das im Gefäss *A* befindliche Wasser reicht. Die ringförmigen Zwischenräume zwischen *B* und *b* werden luftleer gemacht, dann wird von *a* aus durch diese und das sie verbindende Rohr *c* Sauerstoff unter sehr geringem Druck geleitet, welcher angeblich rasch und 5—10mal stärker ozonisirt, als bislang möglich war, durch Rohr *a'* entweicht. —

Unter den Geräthen des Galvaniseurs spielen Bürsten zum Reinigen der zu überziehenden Metallflächen eine wichtige Rolle und stellt Fig. 36 die gebräuchlichsten Formen derselben nach Dr. Langbein dar. Derselbe liefert Hand-Kratzbürsten in Pinselform wie Fig. 36a in 16 Grössen von 7—16 Mm. Durchmesser, 0·1—0·25 Mm. Drahtstärke, pro Dutzend von Rm. 5—52.80 in Messing- und bis Rm. 66.— in Stahl-draht. Diese Kratzbürsten werden vor dem Gebrauch

an einem Ende aufgeschnitten. Ferner Hand-Kratzbürsten mit Stiel nach Fig. 36b von Messing- oder Stahldraht, in Holz gefasst, ein-, zwei-, drei- oder vierreihig, von 0·15—0·25 Mm. starkem Draht, zu Rm. 7.20 bis 24.30 pro Dutzend. Fig. 36 c und d. Circular-Kratzbürsten von Stahldraht (in  $\frac{1}{5}$  natürlicher Grösse) für Vernickelungen und Versilberungen, mit 35 und 44 Mm. langen Drahtbündeln, 1—6reihig, von 0·2—0·25 Mm.

Fig. 36.

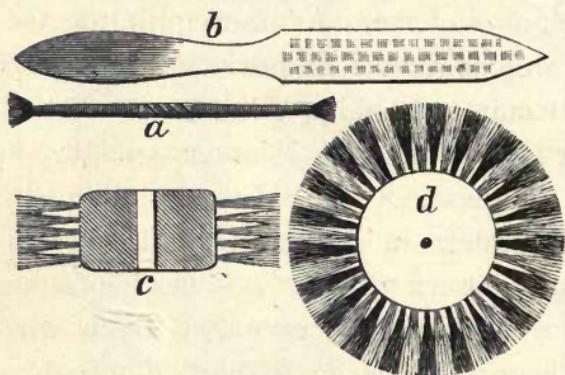


Fig. 37.



starkem Draht, für Rm. 16.50—85.80 pro Dutzend. — Circular - Mattbürsten von Messingdraht für gefärbte Goldwaaren, 1—5reihig, mit 40 Mm. langen Drahtbündeln von 0·06 Mm. starkem Draht, von Rm. 16.50 bis 78.— pro Dutzend. Circular-Glanzbürsten für Silber und Versilberung, 1—4reihig, mit 25 Mm. langen Drahtbündeln von 0·15 Mm. starkem Draht. Endlich Circular-Glanzbürsten von Messingdraht für Gold und Vergoldung, 1—4reihig, mit 17—27 Mm. langen Drahtbündeln von 0·07 Mm. starkem Draht, zu Rm. 13.20—52.— pro Dutzend.

Zur chemischen Reinigung dienen Beizbehälter aus verschiedenem Material und in mancherlei Formen und Grössen. Langbein liefert Säuretöpfe von Steinzeug für Gelbbrennen und Beizen von 3, 5, 10 und 20 Liter Inhalt für Rm. 1.20, 2.—, 3.50 und 6.— pro Stück.

Zum Gelbbrennen und Plattiren kleiner Gegenstände gebraucht man Siebe mit Henkel aus Steinzeug (Fig. 37), welche mit den zu beizenden Gegenständen eingetaucht werden. Langbein liefert dieselben in drei Nummern von 150, 180 und 200 Mm. Durchmesser, 100, 120 und 150 Mm. Tiefe, 1, 3 und 4 Mm. Lochgrösse zu Rm. 1.50, 1.50 und 2.— pro Stück.

Die eigentlichen Apparate für Galvanoplastik lassen sich eintheilen in solche, bei denen der Niederschlag innerhalb des Elementes selbst erfolgt, und solche, bei denen das Bad, in welchem der Niederschlag erfolgt, ganz unabhängig von der Quelle des elektrischen Stromes und mit dieser durch eine Kupferdrahtleitung verbunden ist. Die Apparate der ersten Gruppe sind nichts weiter als galvanische Elemente, bei denen der Gegenstand, auf welchem das galvanoplastische Gebilde abgelagert werden soll, den negativen Erreger bildet, der von der zur Erzeugung des Niederschlages geeigneten Flüssigkeit umgeben ist. Im Grossen ist dieses System nur zum Ausfällen von Kupfer aus Kupfervitriol anwendbar (auch das Versilbern und Vergolden bietet keine Schwierigkeit, ist jedoch nach dem zweiten System zweckmässiger und ökonomischer auszuführen). Diese Apparate arbeiten sehr zweckmässig, aber bei den üblichen Dimensionen nur langsam, und hat man ein Hemmen oder Be-

schleunigen des chemischen Processes mit den gewöhnlichen Mitteln nicht in der Gewalt.

Zu den Vorrichtungen der ersten Gruppe, den sogenannten einfachen Apparaten, gehört auch der vom Erfinder der Galvanoplastik angegebene und nach ihm benannte Jacoby'sche Apparat, von welchem Fig. 38A eine Idee geben mag; andere Formen zeigen

Fig. 38.

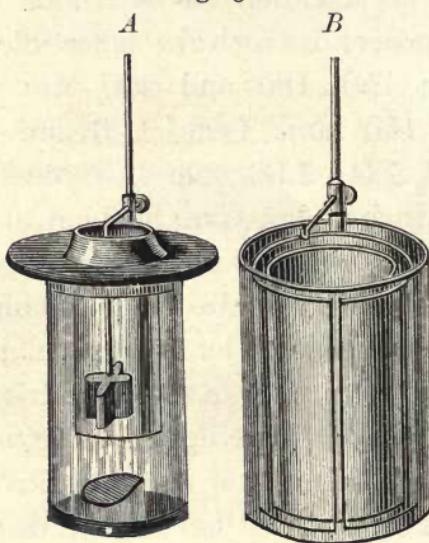
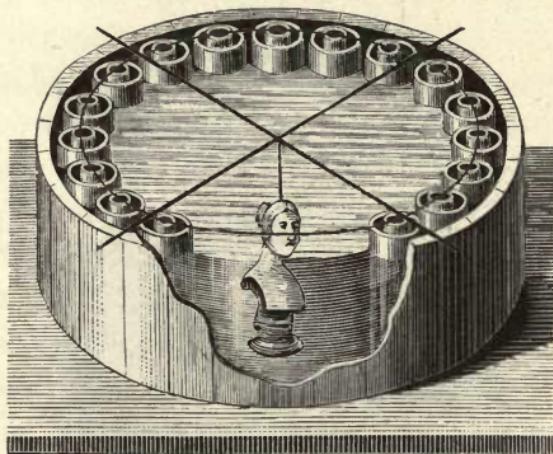


Fig. 38B, 39 und 40. Der Jacoby'sche Apparat besteht aus einem Glasgefäß mit concentrirter Kupfervitriol-Lösung und einem kürzeren inneren, beiderseits offenen Glascylinder, der unten durch eine poröse Membran geschlossen und mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. In dem inneren Glascylinder hängt frei eine Zinkplatte, auf dem Boden des äusseren liegt auf der Kupferplatte der zu überziehende Gegenstand, und beide sind durch einen im Bereich der Kupfervitriol-Lösung isolirten Draht ver-

bunden. Statt des inneren Glases mit Diaphragma kann auch ein poröser Thoncylinder genommen werden.

Keiser & Schmidt liefern Jacoby'sche Apparate 155 Mm. hoch zu Rm. 3.—, grössere 200 Cm. hoch zu Rm. 4.50 pro Stück. — Galvanoplastische Apparate eigener Construction bestehen aus Glas, Thonzelle, Zinkcylinder mit an diesem befindlicher verstellbarer Vorrichtung zum Aufhängen des zu überziehenden

Fig. 39.

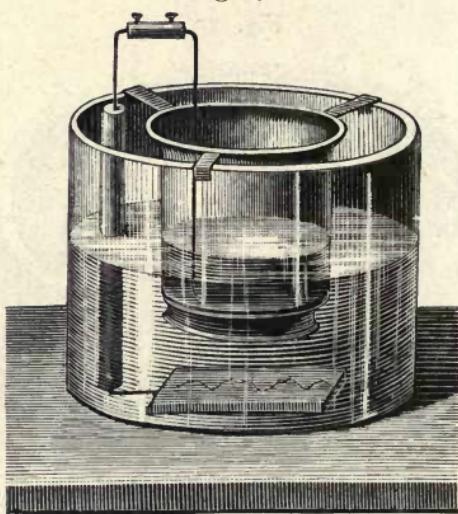


Gegenstandes; die Lösung kommt in den Thoncylinder (Fig. 38B). — Dieselben kosten je nach den Dimensionen des Glases: 120, 170, 210 und 260 Mm. Höhe und respective 105, 150, 200 und 240 Mm. Durchmesser, Rm. 2.25, 4.—, 7.50 und 12.—.

Um grössere Gegenstände, z. B. eine Büste, allseitig zu verkupfern, ist dieser Apparat jedoch nicht sehr geeignet, da seine Wirkung vorzugsweise von einer Seite (in der Richtung des Zinks) stattfindet. Man kann in diesem Fall eine Zusammenstellung machen, wie sie

Fig. 39 zeigt. An der Wandung eines geräumigen Gefässes, z. B. eines Zubers, befindet sich eine grössere Zahl nebeneinander stehender Thonzellen; die darin befindlichen Zinkcylinde sind miteinander durch einen Draht verbunden, und ein darauf ruhendes Messingdrahtkreuz dient wieder zum Aufhängen des zu verkupfernden Gegenstandes, der, wie die Büste in der Figur, sich

Fig. 40.



ganz gleichmässig mit Metall belegen wird, da seine einzelnen Theile hinreichend weit von den Zinkcylinndern abstehen. Sollen grössere ebene, oder doch nur mit geringen Vertiefungen und Erhabenheiten versehene Flächen einseitig überzogen werden, so empfiehlt sich die in Fig. 40 abgebildete Anordnung, bei welcher die Fläche horizontal auf dem Boden des Gefässes liegt. (Bei senkrechter Anordnung entstehen leicht Streifen und förmliche Furchen durch die Strömungen in der Flüssigkeit.) Von der zu überziehenden Fläche

geht ein kupferner Leitungsdräht, von einer Glas- oder Guttapercha-Röhre umschlossen (damit er sich nicht selbst unnnöthigerweise mit Kupfer überziehe), nach oben und wird ausserhalb des Gefässes mit dem vom Zink abgehenden Draht verbunden. Das Gefäss, in welchem sich das Zink befindet, ist ein auf beiden Seiten offener Cylinder (von Glas oder Holz). Dieser ist unten mit Blase, Haut (z. B. Hasenfell), oder Pergamentpapier überzogen (letzteres kann man sich selbst leicht herstellen, indem man ein gutes, starkes, nicht geleimtes Druckpapier einige Augenblicke,  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Minute, in eine kalte Mischung von 2 Volumtheilen concentrirter eng lischer Schwefelsäure und 1 Volumtheil Wasser eintaucht und dann zur Entfernung der Säure alsbald mit viel frischem Wasser wäscht). Man bindet diese Diaphragmen auf das Gefäss fest, gerade wie auf ein Einmachglas. Das Zink besitzt die Form einer dicken Kreisscheibe, welche man sich durch Giessen bereitet und dabei zweckmässig mit einigen Löchern versieht. Das Zink wird etwa 7 Mm. von der porösen Scheidewand entfernt gehalten, der Leitungsdräht ist entweder an das Zink gelöthet oder in dasselbe eingegossen.

Der Cylinder besitzt oben einen Rand und wird mit demselben in einen Metallring eingehängt, welcher mit 3 Stützen auf dem grossen Gefäss ruht. Die Entfernung zwischen der Scheidewand und der negativen Polfläche muss mindestens 40 Mm. betragen.

Die galvanoplastischen Apparate der zweiten Gruppe bestehen aus Gläsern oder anderen wasser-dichten Gefässen, in welchen sich die Metall-Lösung, welche elektrolysiert werden soll, befindet. Ueber dem Gefäss

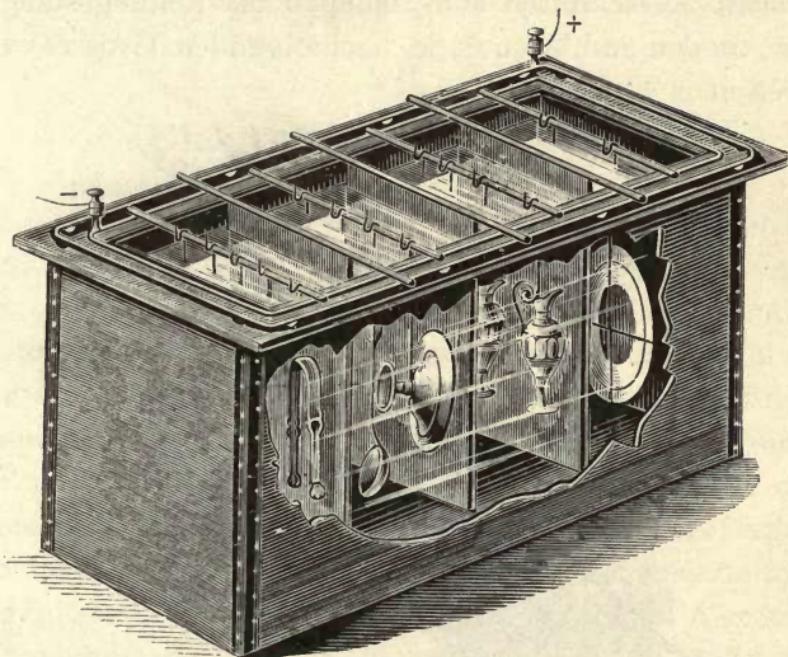
befinden sich zwei Metallstäbe, von denen jeder mit einem Endpol der dazu gehörenden Batterie in Verbindung gebracht ist. An denjenigen dieser Stäbe, welcher mit dem Zinkpol der Batterie verbunden ist, hängt man die zu überziehenden Gegenstände, an den anderen, welcher mit dem ~~negativen~~ Pol der Batterie verbunden ist, die Anode, in der Regel eine Platte aus dem in der Lösung befindlichen Metall, beim Versilbern also eine Silberplatte. Durch Vermehrung oder Verminderung der Elemente hat es nun der Galvanoplastiker in der Gewalt, seine Arbeit innerhalb gewisser Grenzen zu beschleunigen oder zu hemmen, und liegt hierin ein Hauptvorzug dieser Apparate vor denen der ersten Gruppe.

Keiser & Schmidt liefern solche Apparate in polirtem Holzkasten, Flaschen-Element, Flasche mit doppeltchromsaurem Kali, Bürsten, Pinsel, Graphit, Flasche mit Kupfervitriol, Gutta-percha-Kasten, Medaillenform zu Rm. 24; ferner galvanoplastische Apparate, bestehend aus rundem Glasgefäß mit Armatur zum Aufhängen der zu vergoldenden Gegenstände, einem Daniell'schen Element und Leitungsdraht je nach Höhe und Durchmesser des Glases:  $120 \times 105$ ,  $170 \times 145$ ,  $210 \times 200$ ,  $260 \times 240$  Mm. zu Rm. 4, 6, 9 und 15 per Stück.

Bäder für grössere Verhältnisse, z. B. für Versilberung im Grossen, stellen meist längsgestreckte Kästen von gegen 3 Fuss Höhe und Breite und einer Länge von etwa 6 Fuss dar, welche innen mit Gutta-percha ausgefüttert sind, damit die Flüssigkeit nicht in das Holz eindringen kann. In Abständen von 1—2 Fuss sind Silberplatten (als positiver Pol dienend) von dem

ganzen Querschnitt des Kastens in die Flüssigkeit eingehängt, und dazwischen kommen die zu versilbernden Waaren. Fig. 41 zeigt eine solche Anordnung. Die positiven Silberplatten stehen alle mit einander in leitender Verbindung, indem sie auf einem Drahtgestell

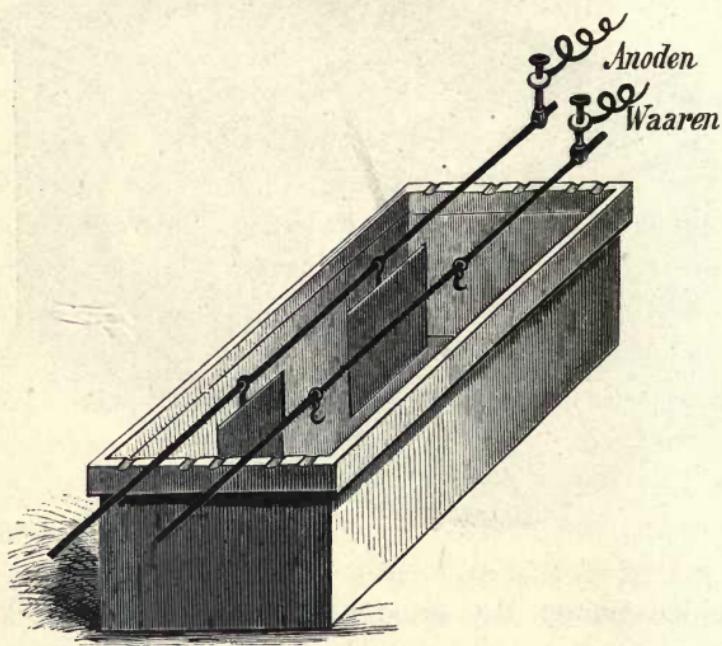
Fig. 41.



zu beiden Seiten des Kastenrandes ruhen, in welches der Leitungsdräht von der negativen Polplatte der Batterie einmündet. Die zu versilbernden Stücke, z. B. Löffel und Gabeln, sind an dünnen Drähten aufgehängt, welche um einen dicken Messingdraht als Träger gewunden sind, der zu beiden Seiten des Kastens gleichfalls auf einem Metallgestell ruht, welches aber mit dem von dem Zink der Batterie kommenden Leitungs-

draht verbunden ist. Der galvanische Process geht so mit alsbald vor sich, nachdem ein solcher Messing-drahträger mit den daran aufgehängten Gegenständen in das Bad eingesetzt worden ist.— Dr. Langbein liefert derartige Behälter (Wannen) aus säurefestem Steinzeug für galvanische Batterien, wie Fig. 42 zeigt, mit halbrunden Ausschnitten zum Einlegen der Leitungsstangen für Anoden und Waaren in nachfolgenden Grössen und Preisen.

Fig. 42.



Nr.	Länge Cm.	Breite Cm.	Höhe Cm.	Inhalt Liter	Preis per Stück
1	35	20	18	circa 10	6 M.
2	50	35	30	» 50	16 »
3	65	40	45	» 100	30 »
4	80	50	60	» 225	55 »
5	90	60	70	» 350	110 »



## VII.

### **Elektrolytische Analyse.**

Nachdem zuerst Gibbs den galvanischen Strom zum Ausfallen des Kupfers aus seinen Lösungen und zur quantitativen Bestimmung desselben verwendet hatte, war es vor Allen Luckow, welcher die Methode der elektrolytischen Bestimmung von Metallen und Legirungen, die Ausfällung derselben in metallischer Form am — Pol oder als Hyperoxyd am + Pole, sowie die Trennung der Metalle weiter ausbildete. Die vielen Vorzüge dieser Methode anderen Bestimmungsverfahren gegenüber verschafften ihr bald ausgedehnte Verwendung, und eine grosse Zahl unserer tüchtigsten Analytiker hat sich eifrigst angelegen sein lassen, das Verfahren weiter zu vervollkommen und auf immer neue Körper auszudehnen. Vor Allen sind hier die Arbeiten von Riche, M. A. Reiss, Dr. Ferdinand Fischer in Hannover und Dr. Alexander Classen in Aachen hervorzuheben, denen wir auch im Nachstehenden wesentlich gefolgt sind. Letztgenannter Autor hat zuerst eine einheitliche Methode für die quantitative Bestimmung einzelner Metalle sowohl, als auch zusammengesetzter

Substanzen aufgestellt, welche auf der Ueberführung der Metalle in lösliche oxalsäure Doppelsalze beruht und in den meisten Fällen höchst elegante und zuverlässige Resultate ergiebt.

Zur qualitativen Analyse lässt man den elektrischen Strom eine Zeit lang, etwa 10—15 Minuten, durch die in einem Reagensgläschen der weiter oben beschriebenen und in Fig. 27 abgebildeten oder einer ähnlichen Einrichtung befindliche, das Untersuchungsobject bildende Lösung gehen. Hierbei giebt die Art und Weise der Zersetzung, schwache oder starke Gasentwickelung, Farbe des Niederschlages etc. schon manchen Anhalt zur Beurtheilung des zu untersuchenden Körpers; eventuell prüft man das gefällte Metall genauer auf Farbe, Glanz, Löslichkeit und sonstige charakteristische Kennzeichen und fällt es vollständig aus, dann macht man die Lösung alkalisch, reinigt die Drähte und elektrolysiert weiter.

Kupfer weist sich schon durch schön rothe Farbe aus, Quecksilber fällt in Kugelchen aus, Nickel und Kobalt kennzeichnen sich durch besonderen Glanz und Schwerlöslichkeit in Säuren, Zink und Cadmium erkennt man an Farbe und Löslichkeit in Kalilauge. Blei, Silber, Wismuth, Thallium und Mangan bilden Superoxyde, welche sich gleich im Anfang des Processes ausscheiden, mit Ausnahme von Wismuthsäure, welche sich erst später und sehr allmählich bildet. Silbersuperoxyd löst sich unter Stickstoff-Entwickelung in Ammoniak.—

Aus den unlöslichen Verbindungen der Metalle mit Chlor, Jod, Brom, Cyan, Ferro- und Ferricyan scheidet Luckow zur quantitativen Prüfung, nach der »Zeitschrift

für analytische Chemie», die ersteren unter Zusatz verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure am negativen Pol in einem Platintiegel oder in einer Platinschale ab, während die genannten Salzbildner am positiven Pol, einem Platindraht, auftreten. In dem Platingefäß wird die Metallverbindung vor dem Uebergießen mit der verdünnten Säure mit etwas Wasser angefeuchtet; durch Eindampfen des letzteren setzt sich dann die Metallverbindung fest an den Boden des Platingefäßes.

Bei der Elektrolyse der oxalsauren Metall-Doppelsalze, wie sie von Classen vorgeschlagen wird, tritt eine Zersetzung derselben in der Art ein, dass das Metalloxalat in Metall und Kohlensäure, das Ammoniumoxalat in Ammonium und Kohlensäure zerfällt. Die am positiven Pole auftretende Kohlensäure vereinigt sich wiederum mit dem Ammonium zu Ammoniumhydrocarbonat. Unterwirft man an Stelle des Ammoniumsalzes ein Kalium-Doppelsalz der Elektrolyse, so tritt eine ähnliche Zersetzung ein. Es zerfällt dann aber das Kaliumoxalat in Kohlensäure und Kalium, welch' letzteres secundär auf das Wasser einwirkt, in Folge dessen am negativen Pole Wasserstoff und am positiven Pole Kohlensäure auftritt. Die Kohlensäure vereinigt sich wiederum mit dem gebildeten Kaliumhydroxyd zu Kaliumhydrocarbonat. —

Die Metalle der 6. Gruppe werden nach Fischer durch den elektrischen Strom sämmtlich in regulinischer Form aus ihren Lösungen ausgeschieden und zwar aus den Lösungen der Chlorverbindungen, auch bei Gegenwart von freier Salzsäure (grössere Mengen freier Säure stumpft man mit Ammon ab).

Antimon wird aus Trichlorid je nach Concentration der Lösung als dunkelbrauner bis hellgrauer und metallglänzender, aber nicht fest haftender Niederschlag abgeschieden, welcher sich schwer in Salzsäure, leicht in Salpetersäure, namentlich nach dem Anfeuchten mit Salzsäure löst. Aus den Lösungen des Brechweinsteins fällt das Antimon leicht und vollständig in regulinischer Form. — Nach Classen hat die Abscheidung des Antimons aus der chlorwasserstoffsauren Lösung, auch wenn Kaliumoxalat zugefügt wird, den Fehler, dass das Metall nicht genügend an der Elektrode festhaftet. Zusatz von Alkalitartrat soll zwar diesen Uebelstand aufheben, aber die Ausscheidung auch wesentlich verlangsamen. Sehr gut aber fällt das Antimon durch den elektrischen Strom aus den Lösungen seiner Sulfosalze, und diese Eigenschaft lässt sich nach letztgenanntem Autor mit Vortheil auf folgende Weise zur Analyse antimonhaltiger (Blei-) Legirungen benützen.

Man schmilzt bei ganz gelinder Wärme etwa 0·2 Gr. der zerkleinerten Legirung mit etwa der vierfachen Menge eines Gemisches von Soda und Schwefel, laugt die Schmelze mit warmem Wasser aus, filtrirt das unlösliche Schwefelblei ab, und übergiesst dasselbe auf dem Filter wiederholt mit einer heissen Lösung von gelbem Schwefelammonium. Schliesslich entfernt man das Letztere durch Auswaschen mit Wasser und bestimmt das Schwefelblei durch schwaches Erhitzen im Wasserstoffstrom. — Das Antimon kann nun in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit direct als Metall elektrolytisch gefällt werden. Man beobachtet hierbei an der positiven Elektrode stets eine Ausscheidung von

Schwefelantimon, welches, wenn Schwefelammonium im Ueberschuss vorhanden ist, nach und nach wiederum verschwindet, respective reducirt wird. Wird die Reduction nicht zu sehr beschleunigt, d. h. wendet man keinen zu starken Strom an, so scheidet sich das Antimon als schöner hellgrauer Ueberzug fest auf der Elektrode ab. Nach beendeter Reduction giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und reinigt den Rückstand in gewöhnlicher Weise mit Alkohol und Aether.

Arsen lässt sich nach Fischer weder aus wässriger, noch aus chlorwasserstoffsaurer, noch aus der mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung quantitativ abscheiden. Aus wässriger, wie aus oxalsaurer Lösung wird ein Theil zu Metall reducirt, während in chlorwasserstoffsaurer Lösung bei genügender Dauer der Einwirkung des Stromes alles Arsen als Arsenwasserstoff verflüchtigt wird. — Classen bestimmt Arsen, indem er dasselbe in Arsen-Trisulfat, oder, nach vorheriger Oxydation in Magnesium-Ammonium-Arsenat überführt.

Die Trennung von Antimon und Arsen bewirkt der letztgenannte Analytiker, indem er die salzaure Lösung derselben in eine kleine Retorte bringt, etwa noch 25 Kbcm. rauchende Salzsäure zufügt, und, unter Abkühlung der Vorlage, etwa zwei Drittel des Inhaltes abdestillirt. Das Destillat enthält alles Arsen als Chlorür, während in der Retorte das Antimon-Trichlorid zurückbleibt.

Zinn wird nach Prof. Fischer aus dem Chlorür und aus dem Chlorid durch den Strom als zinnweisser Niederschlag, meist mit mattem Metallglanz, abgeschieden, der sich in verdünnten Säuren, namentlich in Be-

rührung mit Platin, leicht löst. — Bei der Elektrolyse der Chlorverbindungen des Antimons und Arsens entwickelt sich am negativen Pole etwas Antimon und Arsenwasserstoff. Kommen alle drei Metalle gleichzeitig in der Lösung vor, so fällt man zuerst Arsen, dann Antimon, zuletzt Zinn.

Nach Classen scheidet sich Zinn auch aus der Lösung von oxalsaurem Ammonium-Doppelsalz als schöner, silberweisser Beschlag auf Platin aus. Ersetzt man das Ammoniumoxalat durch das Kalisalz, so bietet die elektrolytische Bestimmung Schwierigkeiten, da dann am entgegengesetzten Pole basisches Salz auftritt, welches sich nicht reducirt. Scheidet man Zinn aus saurer Lösung ab, so darf der Strom beim Auswaschen des Metalles nicht unterbrochen werden, eine Vorsicht, welche bei Anwendung von Ammoniumoxalat wegfällt. — Da die Trennung des Zinnes von Blei nach den gewöhnlichen gewichtsanalytischen Methoden Schwierigkeiten bietet, so lässt sich auch hier der elektrolytische Weg vortheilhaft anwenden. Man digerirt eine kleine Menge der Legirung mit Salpetersäure bis zur vollständigen Ueberführung des Zinnes in Oxyd, verdampft den Ueberschuss an Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, und filtrirt das unlösliche Zinnoxyd, welches stets bestimmbare Mengen von Bleioxyd enthält, ab. Nach dem Auswaschen mit Salpetersäure haltendem Wasser, löst man dasselbe in warmer concentrirter Chlorwasserstoffsäure, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockne, und versetzt die wässerige Lösung des Rückstandes mit einem Ueberschuss von Ammoniumoxalat. Unterwirft man jetzt die Lösung der Elektrolyse, so erhält

man neben dem Zinn das beigemengte Blei als Superoxyd auf der positiven Elektrode. Nach beendeter Reduction wird demnach das Gewicht beider Elektroden bestimmt. In der vom Zinkoxyd abfiltrirten Flüssigkeit welche die Hauptmenge von Blei enthält, bestimmt man letzteres am einfachsten als Sulfat. —

Platin wird, nach Fischer, aus den verdünnten Lösungen des Chlorids, denen man zweckmässig etwas Chlornatriumlösung zusetzt, anfangs in regulinischer, später, wenn die Lösung sehr verdünnt geworden ist, in feinzertheilter Form als Platinmohr gefällt. Aus den unlöslichen Doppelchloriden erfolgt die Abscheidung vornehmlich in der zuletzt erwähnten Form.

Gold lässt sich nach derselben Quelle aus seinen löslichen und unlöslichen Verbindungen leicht abscheiden; aus den Lösungen in Cyankalium fällt es in regulinischer Form. Die Platingefäße, in denen man die Fällungen des Platins und Goldes vornimmt, überzieht man vorher inwendig mit einer dünnen Kupfer- oder Silberschicht.

Sorgt man bei den Lösungen der Schwefelmetalle in Alkalisulfid dafür, dass letzteres im Ueberschuss in Lösung bleibt, so ist die Fällung des Antimons und Zinnes in metallischer Form vollständig, die des Arsens, welche leicht in der alkalischen Lösung in Arsensäure übergeht, nicht ganz vollständig. Aus den Lösungen der Zinnsäure und Antimonsäure in etwas concentrirter Kali- oder Natronlauge werden ebenfalls metallische Abscheidungen erhalten, die Fällung ist jedoch sehr unvollständig und wird erst vollständiger nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff

in die alkalischen Lösungen, oder nach dem Ansäuern der letzteren mit Salzsäure.

Kupfer fällt aus den, freie Schwefelsäure, Salpetersäure (oder Essigsäure) enthaltenden Lösungen vollständig aus, wenn die Menge der freien Säure als Anhydrid berechnet, nicht über etwa 8% vom Gewichte der Lösung beträgt. Auch aus den, etwas freie Salzsäure enthaltenden Lösungen, fällt bei Zusatz von etwas Salmiak, Kochsalz oder essigsaurem Natron das Kupfer aus. Setzt man zu den Lösungen neutraler Kupfersalze Ammon, kohlensaures Ammon oder Cyankalium, so scheidet sich aus diesen Lösungen alles Kupfer als Metall ab. — Cresti scheidet mittelst eines Zink-Platin-Elementes das Kupfer aus sehr verdünnten Lösungen seiner Salze als schwärzlichen Ueberzug auf dem Platindraht ab. Setzt man den mit Wasser gewaschenen, aber nicht getrockneten Ueberzug einige Augenblicke einem Gemenge von Bromwasserstoff- und Bromdampf aus, wie man es durch Zersetzung von Bromkalium mittelst mässig concentrirter Schwefelsäure erhält, so nimmt der Kupferüberzug eine tiefviolette Farbe an, welche namentlich dann zu erkennen ist, wenn man den Platindraht auf einer Porzellanplatte abstreicht. Die Reaction ist sehr empfindlich, und es genügen einige Kbcm. einer, 1 Milliontheil Kupfer enthaltenden Lösung, wenn man das Zink-Platin-Element 12 Stunden lang einwirken lässt.

Trennung des Kupfers vom Arsen und Antimon bewirkt man nach Classen, indem man die Metalle durch Schwefelwasserstoff fällt, filtrirt und zur Lösung von Schwefelarsen und Schwefelantimon mit Schwefel-

natrium digerirt, oder, wenn beide Verbindungen in reichlicherem Masse vorhanden, indem man die wie oben erzielten Schwefelmetalle mit einem Gemisch von Soda und Schwefel zusammenschmilzt und dann, wie früher beim Antimon angegeben, mit warmem Wasser auslaugt. Aus der erhaltenen Lösung fällt man die Schwefelverbindungen von Antimon und Arsen durch Hinzufügen verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction, filtrirt ab, löst in rauchender Salzsäure und trennt beide Metalle, wie oben angegeben.

Silber ist bekanntlich aus den Auflösungen des Cyan- und Chlorsilbers in Cyankalium in metallischem, compactem Zustande durch den elektrischen Strom ausfällbar und findet dies Verfahren nicht nur bei der galvanischen Versilberung ausgedehnte Verwendung, sondern wird auch in der quantitativen Analyse vielfach benützt. Nach Luckow lässt Silber sich auch in der Weise aus einer neutralen verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ausfällen, dass man durch dieselbe den von 2 Meidinger-Elementen erzeugten Strom leitet; es scheidet sich sodann metallisches Silber in schwammiger Form auf der, den negativen Pol bildenden Platinschale ab und gleichzeitig überzieht sich der Rand und die untere Fläche der den positiven Pol bildenden Platinscheibe mit feinen schwarzen Nadeln von Silbersuperoxyd. Dieselben verschwinden jedoch bei längerer Einwirkung des Stromes fast vollständig wieder von der Scheibe. Giesst man, wenn alles Silber aus der Lösung ausgefällt worden ist, die darüberstehende Flüssigkeit ab, spritzt das abgeschiedene Metall einige Male mit Wasser ab, trocknet es scharf

und wägt die Schale, so giebt das Mehrgewicht derselben den Gehalt der Lösung an Silber nur ein Geringes niedriger an, als es wirklich beträgt. Dieser geringe Verlust röhrt davon her, dass sich auf der positiven Polscheibe etwas Silber durch spätere Reduction des Superoxyds abgeschieden hat.

In einer späteren Abhandlung über die Anwendung des elektrischen Stromes in der analytischen Chemie präcisirt Luckow seine Methode dahin: Das Silber wird durch den elektrischen Strom aus den höchstens 8—10% freie Salpetersäure enthaltenden Lösungen in sehr voluminöser metallischer Form niedergeschlagen, gleichzeitig bildet sich am positiven Pol etwas Hyperoxyd. Die Bildung desselben wird durch Zusatz von Glycerin-, Milchzucker-, Weinsäurelösung verhindert. — Versuche von Fresenius jun. und Bergmann bestätigen das Gesagte; doch ist es denselben gelungen, aus verdünnten Lösungen und mittelst eines schwachen Stromes, bei Gegenwart freier Säure, Silber in compacter, schön metallischer Form niederzuschlagen, so dass es fest an der Elektrode haftete und gut gewonnen werden konnte. Sie empfehlen deshalb folgende Verhältnisse: In 200 Kbcm. der zu elektrolysirenden Flüssigkeit seien 0·03—0·04 Grm. metallisches Silber und 3—6 Grm. freier Salpetersäure enthalten, bei einer Entfernung der Elektroden von einander von 10 Mm. und einer Stromstärke, welche einer Entwicklung von 100—150 Kbcm. Knallgas pro Stunde entspricht. — Nach Classen geben neutrale Lösungen eines Silbersalzes, mit Ammoniumoxalat versetzt, einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen weissen Niederschlag von Silber-

oxalat. Man filtrirt denselben ab, wäscht mit kaltem Wasser sorgfältig aus, löst auf dem Filter in einer Mischung von Cyankalium und Ammoniak und unterwirft die Lösung der Elektrolyse. Da das Silber bei Anwendung starker Ströme sich nicht compact abscheidet, so wendet man zur Reduction den Strom eines Elementes an, dessen Stromstärke nicht mehr als 80—100 Kbcm. Knallgas in der Stunde entsprechen darf. Nach vollendet Reduction giesst man die Flüssigkeit ab, reinigt das Silber zunächst durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser, entfernt letzteres durch Abspülen zuerst mit starkem Alkohol und dann mit absolutem Aether. Stellt man dann die Schale in ein auf 100° C. erwärmtes Luftbad, so zeigt dieselbe schon nach wenigen Minuten constantes Gewicht. —

Quecksilber fällt aus den Lösungen des Oxyduls und Oxyds vollständig in Form von Tropfen; aus seinen unlöslichen Verbindungen wird das Metall ebenfalls in dieser Form mit Leichtigkeit ausgeschieden. Werden andere Metalle gleichzeitig gefällt, so bilden sie mit dem Quecksilber Amalgame. — Nach Classen scheidet Quecksilber aus schwach sauerer Lösung sehr leicht aus und haftet recht gut an der Platinel-Ektrode. Ist die Reduction beendet, so wäscht man das Metall ohne Unterbrechung des Stromes aus, entfernt schliesslich das Wasser durch wiederholtes Ausspülen mit Alkohol und Aether und trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure. —

Blei fällt aus der neutralen Lösung zum Theil als Metall am — Pole, zum Theil als Hyperoxyd am + Pole. Eine rein metallische Abscheidung findet in solchen

Lösungen nur bei Gegenwart leicht oxydirbarer Körper statt, durch welche die Bildung des Hyperoxyds verhindert wird. Aus den alkalischen Lösungen des Bleies fällt der elektrische Strom nur Metall in etwas voluminöser Form, eine anfangs am + Pole auftretende geringe Abscheidung von Hyperoxyd verschwindet später wieder. Die vollständige Abscheidung des Bleies als Hyperoxyd erfolgt in einer reinen Bleilösung nur bei Anwesenheit von mehr als 10 % freier Salpetersäure. Enthält die Lösung neben Blei noch Kupfer, so scheidet sich schon bei Anwesenheit geringer Mengen freier Salpetersäure alles Blei am + Pole ab, auch wenn nur sehr wenig Kupfer in der Lösung zugegen ist. Andere Metalle, wie Silber und Quecksilber, verhalten sich ähnlich, nehmen aber etwas Blei in ihre metallischen Niederschläge auf. Das Cyanblei ist in Cyankalium unlöslich. — Nach Parodi lässt sich Blei in fester Form abscheiden, wenn es bei Gegenwart von essigsaurem Kali sich als Tartrat in alkalischer Lösung befindet. — Nach Classen ist die elektrolytische Bestimmung des Bleies nicht zu empfehlen, da sie selten vollkommen gelingt. Ist die Menge des ausgeschiedenen Peroxydes so bedeutend, dass dieselbe nicht mehr fest anhaftet und mechanisch auf die negative Elektrode übergeführt wird, so gelingt es unter keinen Umständen, die Bestimmung ohne durch Lösen des Peroxydes entstehenden Verlust auszuführen. Unterwirft man das oxalsäure Doppelsalz der Elektrolyse, so wird zwar die ganze Menge des Bleies als Metall ausgeschieden, allein dasselbe oxydirt sich so ungemein rasch an der Luft, dass es nur selten gelingt, den

Rückstand ohne Zersetzung zu trocknen, selbst wenn diese Operation in einem Strome von Leuchtgas ausgeführt wird. —

Wismuth fällt, nach Fischer, aus den etwas freie Salpetersäure enthaltenden Lösungen in regulinischer Form unter Abscheidung von etwas Hyperoxyd am + Pole. Aus den unlöslichen Wismuthverbindungen wird das Metall leicht als schwarze Masse abgeschieden. Nach Classen verdünnt man die schwefelsaure Wismuthlösung mit etwas Wasser, fügt Ammoniumoxalat im Ueberschuss hinzu und elektrolysiert. Da es einige Schwierigkeiten macht, das Wismuth als compacte Masse auf Platin abzuscheiden, so muss man für eine möglichst grosse Fläche Sorge tragen und die Platinschale bis zum Rand füllen. Auch hier scheidet sich an dem + Pole Superoxyd aus, das aber langsam wieder verschwindet. Um das reducire Metall vor Oxydation zu schützen, ist es nothwendig, die letzten Spuren von Wasser durch reichliches Auswaschen mit starkem Alkohol und absolutem Aether zu entfernen. Lösen sich beim Auswaschen Metalltheilchen von der Schale ab, so müssen dieselben auf gewogenem Filter gesammelt und besonders bestimmt werden.

Cadmium fällt nach Fischer aus den verdünnten neutralen Lösungen des schwefelsauren, salpetersauren und essigsäuren Salzes vollständig in metallischer Form in zinkgrauer Farbe. Die Menge der in der schwefelsauren Lösung abgeschiedenen freien Säure kann bis zu  $1\frac{1}{2}$  und  $2\%$  steigen, bevor die Abscheidung des Cadmiums verhindert wird. Auch aus den Lösungen des Cadmiums, welche mit Ammon oder

mit essigsaurem Natron im Ueberschuss versetzt worden sind, fällt das Cadmium vollständig nieder. Aus Cadmiumlösung und Ammoniumoxalat fällt ein grauer Ueberzug, welcher zwar nicht sehr fest an der Elektrode haftet, jedoch genügend, um bei vorsichtigem Auswaschen sich nicht loszulösen. — Beilstein und Jawein neutralisiren salpetersaure Cadmiumlösung mit Kali und setzen Cyankalium zu, bis sich der entstandene Niederschlag dann wieder gelöst hat. Die Concentration der Cadmiumlösung soll etwa 0.2 Gr. auf 75 Kbcm. Flüssigkeit betragen. Das die Lösung enthaltende Glas wird in ein Gefäss mit kaltem Wasser gebracht, die Elektroden eingesenkt und die Zersetzungszelle sorgfältig mit einer Glasplatte zugedeckt, da die Flüssigkeit während der Zersetzung stark schäumt. Genannte Analytiker benutzten 3 Bunsen-Elemente mit Zinkcylindern von 150 Mm. Höhe, die Kohle in Salpetersäure. Im Mittel wurden stündlich 80—90 Mgr. Cadmium abgeschieden. Zum Schlusse müssen das Deckelglas, sowie Elektroden und Glaswände abgespült und der Strom noch einige Zeit erhalten werden. Das an der Kathode abgelagerte Cadmium wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol abgewaschen, und schliesslich über der heissen Luft einer Platinschale getrocknet.

Sind die 6 vorgenannten Metalle der 5. Gruppe in einer, freie Salpetersäure enthaltenden Lösung gleichzeitig vorhanden, so fällt Quecksilber und Silber zunächst, und Wismuth und Kupfer erst, nachdem der grösste Theil der erstgenannten Metalle abgeschieden ist.

Von den Metallen der 4. Gruppe werden nach Fischer aus ihren neutralen schwefelsauren Lösungen das Zink, Nickel und Kobalt unvollständig, das

Mangan und das Uran gar nicht in metallischer Form abgeschieden. Fügt man jedoch eine Lösung von essigsaurer, weinsaurer und citronensaurem Alkali zu, so erfolgt die Fällung des Zinkes, Nickels und Kobalts vollständig, die des Urans in geringer Menge. Das aus solchen Lösungen gefällte metallische Zink besitzt eine zinkgraue Farbe und ist meist metallglänzend; es löst sich leicht in Säuren und Alkalien. Das Nickel fällt mit gelblich grauer, das Kobalt mit röthlich grauer Farbe und mattem Metallglanz; beide Metalle lösen sich in der Kälte schwer in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure. Die Anfangs rothgefärbte Kobaltlösung nimmt bald nach der Einwirkung des Stromes eine dunkelbraune Farbe an, indem ein Theil des Kobaltoxyduls vorübergehend in Oxyd umgewandelt wird. Zink fällt zuerst aus solchen, alle 3 Metalle enthaltenden Lösungen. Bei der Elektrolyse der Lösungen der neutralen salpetersauren Salze genannter Metalle bilden sich sehr bald in Folge des Ueberganges der Salpetersäure in Ammoniak Hydrate, weshalb diese Lösungen vorher mit etwas Essigsäure angesäuert werden müssen. Bei der Elektrolyse der ammoniakalischen Lösungen, sowie der Lösungen der Cyanmetalle, werden alle drei Metalle vollständig abgeschieden.

Nach Classen fällt Nickel aus der schwefelsauren Lösung, indem man die freie Schwefelsäure mit Ammoniak oder Kalilauge neutralisiert und Ammoniumoxalat hinzufügt. Dann erhitzt man die Flüssigkeit, löst noch 3 bis 4 Gr. Ammoniumoxalat in derselben auf und elektrolysiert heiss. Das Nickel fällt als glänzende compacte Schicht, welche an der Elektrode festhaftet, sehr rasch aus.

Nach beendigter Reduction nimmt man die positive Elektrode heraus, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und behandelt das rückständige Metall wie gewöhnlich. Ebenso verfährt man bei der Bestimmung des Kobalts, indem man es in lösliches Kobalt-Ammoniumoxalat überführt und aus diesem elektrolytisch ausfällt. — Die Trennung beider Metalle wird durch Kaliumnitrit bewirkt, indem man das abfiltrirte Kalium-Kobaltnitrit in concentrirter Salzsäure löst, die freie Säure durch Eindampfen entfernt und Ammoniumoxalat hinzufügt.

Zur Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt wird nach Th. Moore die neutrale Lösung mit schwefelsaurem Ammonium, dann mit überschüssiger Oxalsäure versetzt und das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt. — Um Nickel und Kobalt zu trennen, soll man nach Delveaux die ammoniakalische Lösung mit übermangansaurem Kalium versetzen, um das Kobalt in die durch Kali nicht fällbare Kobaltammoniak-Verbindung überzuführen, dann das Nickel mit Kali fällen.

Zink lässt sich auch aus alkalischen Lösungen mit Cyankaliumzusatz vollständig in regulinischer Form niederschlagen. Beim Auflösen des auf Platin gefällten metallischen Zinkes in Säuren, bleibt meistens ein dunkelgrauer, sich rauh anfühlender Beschlag auf dem Platin, der sich auch in concentrirten Säuren nicht löst und beim Glühen Glühfarben annimmt, die bei der Behandlung mit Säuren unter Lösung von etwas Zink verschwinden. Es gelingt jedoch auf diesem Wege nicht immer, den Beschlag nach wiederholtem Glühen zu entfernen, und man ist dann genötigt, denselben durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zu beseitigen. Diese

Operation gelingt leicht, ohne dass das Platingefäss eine erheblichere Gewichtsabnahme als 2—3 Mgr. zeigt. Dieser Beschlag ist am geringsten in alkalischen und bildet sich gar nicht in salpetersauren Lösungen. Ueberzieht man die innere Fläche der Platinschale vor der Fällung des Zinkes mit einer dünnen Schicht von Kupfer, Zinn oder Silber, so lässt sich das gefällte Zink durch concentrirte Salpetersäure vollständig mit den anderen Metallen vom Platin entfernen. — Classen verfährt genau so wie bei der Nickelbestimmung, und setzt die heisse Lösung einem Strome von 1—2 Bunsen-Elementen aus. Das Zink scheidet sich dann leicht und rasch als bläulich- oder grauweisser Ueberzug auf der negativen Elektrode ab. Ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass an der positiven Elektrode keine Gasentwicklung mehr stattfindet und eine kleine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine Reaction auf Zink mehr giebt, so nimmt man die positive Elektrode aus der Flüssigkeit heraus, giesst letztere ab, spült sofort die Schale einige Male mit Wasser aus und entfernt die letzten Reste von Wasser mit Alkohol und Aether. Das Zink wird kurze Zeit im Luftbade getrocknet und alsdann gewogen.

Mangan fällt aus seinen neutralen oder freie Säure enthaltenden Lösungen nicht in metallischer Form, sondern als Manganhyperoxydhydrat, haftet aber nur dann fest auf der positiven Polfläche, wenn die freie Säure nicht mehr als einige Procente vom Gewichte der Lösung beträgt. In sehr verdünnten Manganlösungen, welche mit viel Salpetersäure oder mit einer Mischung von Salpeter und Schwefelsäure angesäuert sind, bildet

sich Uebermangansäure, welche der Lösung die charakteristische rothe Färbung ertheilt.

Uran wird selbst aus den vollständig neutral gehaltenen Oxydlösungen nur in geringen Mengen als gelblich grauer, in Salzsäure unter Wasserstoff-Entwickelung löslicher metallischer Niederschlag gefällt; in sauren Lösungen geht das Uranoxyd in Uranoxydul über, es eignet sich daher nicht zur Bestimmung auf elektrolytischem Wege.

Eisen wird aus den neutralen Lösungen der Oxydulsalze unvollständig in metallischer Form abgeschieden. Das Oxydul geht zum Theile in Folge der oxydirenden Wirkung des Stromes in Oxyd über. Setzt man zu der neutralen, schwefelsauren Lösung des Eisenoxyduls eine Lösung von citronensaurem Ammon, welche etwas freie Citronensäure enthält, und sorgt man dafür, dass stets etwas freie Citronensäure in der Lösung bleibt, so wird das Eisen vollständig in glänzender regulinischer Form niedergeschlagen, auch wenn ein Theil des Eisens ursprünglich als Oxyd in der Lösung vorhanden war. Das auf diesem Wege abgeschiedene metallische Eisen sieht dem blanken Platin sehr ähnlich; es muss, um blank zu erscheinen, nach dem Abspritzen mit Wasser mit säurefreiem Alkohol behandelt und nach dem Ablaufen des letzteren schnell getrocknet werden. Weinsaures Ammon eignet sich weniger gut für diesen Zweck, essigsaures gar nicht. Aus dem Ferrocyankalium wird kein metallisches Eisen, sondern Berlinerblau am—Pole abgeschieden. Aus den Lösungen des Eisenoxyduls in unterschwefligsaurem Natron fällt alles Eisen aus, zum grössten Theile als Schwefeleisen. Aus

den Lösungen des Eisenfluorürs in Fluornatrium fällt ebenfalls metallisches Eisen in blaugrauer Färbung.

Bei der Classen'schen Behandlung mit Ammonium- oder Kaliumoxalat entsteht, wenn das Eisen als Oxydul vorhanden, eine intensiv rothgefärbte Lösung von Eisenoxydulammonium- (Kalium-) Oxalat, bei Oxyd aber eine intensiv grüngelb gefärbte von Eisenoxydammmonium- (Kalium-) Oxalat. Aus der Lösung des Eisenoxydul-Doppelsalzes scheidet jede freie Säure mehr oder weniger intensiv rothes Eisenoxyduloxalat ab, während das Eisenoxyd-Doppsalz durch freie Säure fast gar nicht zersetzt wird. Hat man daher eine noch ziemlich viel freie Chlorwasserstoffsäure enthaltende Lösung mit Ammonium- oder Kaliumoxalat versetzt, so kann es vorkommen, dass durch die gebildete freie Oxalsäure Eisenoxyduloxalat, besonders beim Erwärmen, abgeschieden wird. Man lässt dann den Niederschlag absetzen (was bald geschieht), giesst die überstehende Flüssigkeit ab, bringt das Oxalat durch erneutes Hinzufügen von Ammoniumoxalat und Erwärmen in Lösung und vereinigt alsdann die letztere Flüssigkeit mit der ersten.

Die Elektrolyse der heissen Lösung mit 1—2 Bunsen-Elementen geht bei einer genügenden Quantität von Ammoniumoxalat ganz glatt, ohne jede Ausscheidung einer Eisenverbindung von statt. Das Eisen haftet als glänzende stahlgraue Masse sehr fest auf dem Platin. Das Ende der Reduction lässt sich leicht daran erkennen, dass die ursprünglich roth oder grün gefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist. Zur Sicherheit kann man noch mit Hilfe eines Capillarrohres

eine geringe Menge Flüssigkeit aus der Schale herausnehmen, mit Chlorwasserstoffsäure versetzen und mit Rhodankalium prüfen. Das reducire Eisen kann tagelang der Luft ausgesetzt werden, ohne dass eine Oxydation desselben eintritt.

Die Lösungen der Metalle der 3 ersten Gruppen bieten nach Fischer beim Hindurchgehen eines elektrischen Stromes nur wenig Charakteristisches. Sind die beiden Pole getrennt in den mit diesen Lösungen gefüllten Schenkeln einer U-förmigen Röhre, so scheiden sich am negativen Pole die Hydrate der etalloxyde ab, und zwar Chrom und Thonerdehydrat in voluminöser Form, Kalk- und Magnesiahdrat als weisse, den negativen Pol überziehende Krusten, Baryt-, Strontian-, Kali- und Natronhydrat in löslicher Form, mit passenden Farbstoffen die alkalische Reaction zeigend. In den in der U-förmigen Röhre befindlichen Lösungen der Baryt- und Strontiansalze entstehen bald nach der Einwirkung des Stromes an der Oberfläche der den negativen Pol umgebenden Flüssigkeit weisse Trübungen in Folge der Bildung von kohlensauren Salzen.

Thallium wird nach Mittheilungen von Schucht in der »Berg- und hüttenm. Ztg.« aus schwefel- und salpetersauren Lösungen nicht gefällt, dagegen wird aus ammoniakalischer Lösung, unter starker Gasentwicklung an der Kathode metallisches Thallium und an der Anode schwarzbraunes, dem Bleisuperoxyd sehr ähnliches Thalliumoxyd ausgeschieden. Bei Anwendung von 4 Meidinger-Elementen oder einem Strome, welcher stündlich 160 Kbcm. Knallgas zu entwickeln im Stande ist, fällt das Thallium leicht schwammig, mit dunkler

Farbe, bei 2 Elementen aber als festsitzendes, schönes Metall. Auch Thalliumlösungen mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, ergaben ein schönes festes Metall, während aus neutralen Lösungen die Fällung durch das Freiwerden der Säure eine unvollständige ist. In alkalischen Lösungen ist die Abscheidung vollständig; das gefällte Thallium löst sich leicht wieder in Schwefelsäure, das Superoxyd in Salzsäure unter Chromentwickelung.

Indium scheidet sich aus verdünnter Schwefelsäurelösung an der negativen Elektrode langsam und fest als bläulich-weißes Metall ab; ebenso fällt es schön und äusserst fest unter starker Gasentwickelung aus organische Säuren enthaltenden Lösungen.

Vanadin als Chlorid in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, giebt keine Fällung in der blauen Lösung, nur Reduction der Vanadinsäure  $V_2 O_5$  zu Oxyd  $VO$ ; die blaue Farbe wird in Grün und in Violett umgewandelt. Auch in der rothbraunen alkalischen Vanadinlösung tritt unter Entfärbung der Flüssigkeit Reduction zu  $VO$  ein.

Palladium, als Nitrat im Wasser gelöst und mit Salpetersäure schwach angesäuert, fällt sofort nach Stromschliessung am negativen Pol als bronzefarbiger Beschlag aus, wird bei fortgesetzter Ausscheidung allmählich dunkler bis ganz schwarz und lässt sich leicht wieder in Salpetersäure auflösen; gleichzeitig scheidet an der Anode etwas röthlich gefärbtes Oxyd aus. Alkalische Lösungen ergeben genau dasselbe Resultat, aber wesentlich langsamer.

Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung ergiebt unter starker Gasentwickelung an der Kathode

eine Ausscheidung in Farbenringen, welche allmählich dichter wird, tiefblauschwarze Färbung annimmt und aus molybdänsaurem Molybdänoxyd besteht. Dieselbe geht später in grüngefärbtes Oxyd und schliesslich in schwarzes festhaftendes Molybdänoxydul über, ohne dass eine weitere Reduction zu Metall stattfindet; Prüfung mit Phosphorsäure ergiebt, dass die Fällung eine vollständige ist. Aus saurer Lösung tritt keine, aus durch Molybdänsäure saurer Lösung von molybdänsaurem Ammon nur unvollständige Abscheidung ein.

Selen lässt sich sowohl aus sauren, wie aus alkalischen Lösungen vollständig, mit anfangs hellbraunrother, später immer dichter mit braunrother Färbung ausscheiden; doch darf man nur zwei Elemente anwenden, da die, ohnehin nur schwach am Platin haftende Abscheidung sonst ganz pulvrig ausfällt. Aus der Verbindung des Selens mit Kalium fällt ersteres bei schwachem Strom gut aus; es entwickelt sich am negativen Pol etwas Selenwasserstoff (analog dem Antimon und Arsen), hauptsächlich in saurer Lösung. Um das Selen auf elektrolytischem Wege zu bestimmen, setzt man dem durch Kochen mit Salpetersäure oxydirten Selen ein Metall als Lösung hinzu, das, in fester Form fallend, eine feste Abscheidung des Selens verursacht. Hierzu eignet sich eine Kupferlösung; das Selen fällt mit dem Kupfer bei 0·1 Grm. nicht übersteigenden Mengen fest aus, die Farbe ist dunkler als die des reinen Kupfers, mehr braun. Bei gleichen Metallmengen fällt die Legirung stahlfarben. Ein Ueberschuss des Selens ist zu vermeiden. An dem positiven Pol scheidet sich ein dunkler Beschlag nach mehreren Stunden aus, der sich

in Salzsäure mit gelber Farbe löst. Es scheint, als ob der Selenwasserstoff diese Fällung verursacht. Mit Quecksilber elektrolytisch gefällt geht das Selen ein Amalgam ein. — Tellur verhält sich ähnlich, nur ist die Reduction eine weit leichtere. Aus saurer Lösung fällt es sehr leicht mit blauschwarzer Farbe. An der Spirale zeigt sich ein citronengelber Beschlag, welcher sich schnell abreiben lässt. Aus alkalischer Lösung fällt das Tellur unter starker Gasentwickelung an der positiven Elektrode sehr lose; bei viel Metall schwimmt das Tellur auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Gallium fällt wie Zink aus alkalischer Lösung vollständig und rein am negativen Pol.

Für die Analyse von Legirungen auf elektrolytischem Wege giebt Classen folgende Vorschriften.

Messing-Legirungen löst man in Salpeter- oder Schwefelsäure. Die Anwendung einer Salpetersäurehaltenden Lösung hat den Nachtheil, dass, wenn das Kupfer abgeschieden ist und der Strom nicht unterbrochen wird, durch fernere Einwirkung desselben mit dem Kupfer mehr oder weniger Zink niedergeschlagen wird. Auch ist die Gegenwart von Salpetersäure, resp. eines Nitrats, der elektrolytischen Abscheidung des Zinks in compacter Form nachtheilig. — Zur Analyse der Legirung löst man ca. 0·1 Grm. derselben in möglichst wenig Salpetersäure und dampft auf Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure ein, bis der Rückstand nicht mehr nach der Säure riecht, löst in Wasser und spült die Lösung in einer Platinschale. Die auf 80—100 Kbcm. verdünnte Lösung unterwirft man der Elektrolyse (1—2 Bunsen-

Elemente sind ausreichend) und prüft nach etwa 2 bis 3 Stunden, ob alles Kupfer gefällt ist, indem man einer, mit Capillarrohr entnommenen kleinen Probe etwas Ammoniak zufügt. Tritt noch eine blaue Färbung der Flüssigkeit ein, so giesst man dieselbe in die Schale zurück und lässt den Strom so lange einwirken, bis alles Kupfer abgeschieden ist. Ist die Reduction beendet, so wird der Niederschlag von Kupfer ohne Unterbrechung des Stromes bis zur Entfernung der freien Säure ausgewaschen, der Inhalt der Schale gänzlich abgehebert und der Kupferniederschlag in der auf Seite 133 beschriebenen Weise behandelt. Um in der abgeheberten Flüssigkeit das Zink zu bestimmen, concentrirt man dieselbe auf etwa 50 Kbcm., neutralisirt die freie Schwefelsäure mit Kalilauge und fügt Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss hinzu, wodurch lösliches Ammonium-Zinkoxalat gebildet wird.

Man operirt in der Art, dass man die mit Ammoniumoxalat-Lösung im Ueberschuss versetzte Flüssigkeit erhitzt; dann noch etwa 3—4 Grm. festes Ammoniumoxalat in derselben auflöst und das Zink, wie auf Seite 139 beschrieben, bestimmt. Blei verursacht beim Fällen des Kupfers auf der positiven Elektrode geringen braunen Ueberzug von Bleisuperoxyd. Man reinigt dann einfach den Niederschlag auf die oben beschriebene Art, trocknet die Elektrode mit dem Superoxyd bei 100° und bestimmt deren Gewicht. Ist Eisen vorhanden, so muss da (dasselbe mit Ammoniumoxalat ebenfalls ein lösliches Doppelsalz bildet, welches analog, wie das Zink-Doppelsalz, durch den Strom zerlegt wird) dasselbe vorher vom Zink getrennt werden. Bei geringen Mengen

von Eisen, wie gewöhnlich der Fall, genügt es, die Lösung beider Metalle mit Ammoniak im Ueberschuss zu versetzen, das ausgeschiedene Eisenhydroxyd zu filtriren, auszuwaschen, wiederum in Chlorwasserstoff-säure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Das erhaltene Eisenhydroxyd wird durch Glühen in Oxyd übergeführt und als solches bestimmt. Zur elektrolytischen Bestimmung des Zinkes wird das Filtrat, behufs Concentration und Verjagen des Ammoniaks, eingedampft und dann wie früher angegeben verfahren.

Silbermünzen löst man (0·1 Grm.) in verdünnter Salpetersäure, verdampft die freie Säure gänzlich im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser, fügt soviel Ammoniumoxalat hinzu, bis der Niederschlag von oxalsaurem Silber rein weiss erscheint, und bestimmt das Metall wie früher beschrieben. In der vom Silberoxalat abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupfer direct elektrolytisch abgeschieden werden. Man concentrirt, wenn nöthig, dieselbe durch Eindampfen, erhitzt zum Kochen und fügt 3—4 Grm. festes Ammoniumoxalat hinzu. Aus dem oxalsauren Doppelsalz scheidet das Kupfer sich sehr rasch und in compakter Form aus, vorausgesetzt, dass keine zu schwachen Ströme angewandt werden. Nach den von Classen in Gemeinschaft mit v. Reis angestellten Versuchen ist eine Stromstärke, welche circa 300 Kbcm. Knallgas in einer Stunde entspricht, für die Fällung des Stromes sehr geeignet. Es gelingt in etwa 25 Minuten 0·15 Grm. metallisches Kupfer abzuscheiden.

In Hartblei-Legirungen, Buchdrucklettern etc. bietet die elektrolytische Bestimmung des Bleies keine

Schwierigkeiten, wenn die Menge desselben nur gering ist; man kann dann dasselbe aus der, freie Salpetersäure enthaltenden Lösung als Peroxyd ( $PbO_2$ ) auf der positiven Elektrode ausscheiden. Ist die Menge des letzteren bedeutender, so treten die bereits früher geschilderten Uebelstände auf. Ueber Bestimmung des Antimons siehe oben.

Blei-Wismuth-Legirungen digerirt man mit Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung, entfernt den Ueberschuss durch Eindampfen und führt die Metalle durch Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure in Chloride über. Die Trennung des Bleies vom Wismuth erfolgt in der allgemein üblichen Weise und die Bestimmung des letzteren wie oben angegeben.

Blei-Zink-Legirungen digerirt man mit Salpetersäure, entfernt dieselbe durch Eindampfen mit etwas verdünnter Schwefelsäure und behandelt das rückständige Bleisulfat wie gewöhnlich. In der filtrirten Lösung wird vorerst der Alkohol durch Eindampfen gänzlich entfernt und dann das Zink wie früher angegeben bestimmt.

Um Wismuth-Kupfer-Legirungen zu trennen, wird ersteres Metall als Oxychlorid abgeschieden, zu welchem Ende die von Salpetersäure befreite Lösung der Legirung mit Chlorwasserstoffsäure tropfenweise versetzt und dann stark mit Wasser verdünnt wird. Anstatt das erhalten Wismuthoxychlorid durch Trocknen auf gewogenem Filter zu bestimmen, kann man dasselbe in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure lösen und, wie früher erwähnt, elektrolytisch bestimmen. Zur Bestimmung des Kupfers in der von Wismuthoxychlorid abfiltrirten Lösung concentrirt man dieselbe

durch Eindampfen und verfährt dann wie oben beschrieben.

Bronze-Legirungen eignen sich sehr für elektrolytische Analyse. Hat man das Zinn durch Behandeln der Legirung mit Salpetersäure in Oxyd umgewandelt, so filtrirt man dasselbe ab, wäscht aus und löst in heisser concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Aus dieser, wenn nöthig von überschüssiger Säure befreiten Flüssigkeit scheidet man das Zinn, wie oben beschrieben, elektrolytisch ab und fügt die über dem Zinn befindliche Flüssigkeit, welche das Kupfer enthält, der vom Zinnoxyd abfiltrirten Kupferlösung hinzu. Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers entfernt man die Säure durch Eindampfen, löst den Rückstand in Wasser, fügt Ammoniumoxalat in grossem Ueberschuss hinzu und verfährt wie oben angegeben.

Phosphorbronze digerirt man mit Salpetersäure, filtrirt den aus Zinnoxyd, Zinnphosphat (und beigemengtem Kupferoxyd) bestehenden Niederschlag ab, wäscht mit Salpetersäure haltendem Wasser aus und löst in möglichst wenig concentrirter Chlorwasserstoffsäure. — Aus dieser Lösung scheidet man das Zinn elektrolytisch ab (s. S. 128) und fügt die überstehende, Phosphorsäure und Kupfer enthaltende Lösung der filtrirten Flüssigkeit hinzu. Zur Bestimmung von Kupfer und Phosphorsäure verdampft man die Säure im Wasserbade, führt das Kupfer in oxalsaures Doppelsalz über (Seite 147) und fällt dasselbe elektrolytisch. In der vom Kupfer abgegossenen Flüssigkeit bestimmt man die Phosphorsäure wie gewöhnlich. Enthält die Bronze Zink, so wird dasselbe gleichzeitig mit dem

Kupfer gefällt. Man bestimmt dann zunächst das Gewicht beider Metalle, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure und elektrolysiert von Neuem. Da aus schwefelsaurer Lösung nur das Kupfer gefällt wird, ergiebt sich das Zink aus der Differenz.

Bei Phosphormanganbronze verfährt man ähnlich, führt aber anstatt mit Ammoniumoxalat mit einer concentrirten Lösung (1:3) von neutralem Kaliumoxalat in lösliche Doppelsalze über, erhitzt, fügt noch 2—3 Grm festes Ammoniumoxalat hinzu und elektrolysiert. Dann scheidet sich Kupfer als Metall auf der negativen und Mangan als Superoxyd auf der positiven Elektrode ab, während die ganze Phosphorsäure nebst etwas Mangan in Lösung bleiben. Ist die Ausfällung des Kupfers beendet, so giesst man die überstehende (bei grösserem Mangangehalt durch Superoxyd getrübte) Flüssigkeit ab und behandelt das Kupfer wie früher angegeben.

Man befreit nun die positive Elektrode von dem anhaftenden Mangansuperoxyd, \*) verjagt den grössten Theil des Ammoniaks und Hydrocarbonats durch Kochen, versetzt die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat und einigen Kubikcentimetern Natriumhypochlorid-Lösung und filtrirt nach mehrstündigem Stehen in der Wärme ab. Den Niederschlag wäscht man mit heissem Wasser, dem etwas Ammoniumnitrat hinzugefügt wird, aus und führt das Mangan durch Glühen in Oxydoxydul über.

---

\*) In der Regel haftet ein Theil desselben so fest an der Elektrode, dass es nicht gelingt, denselben zu entfernen. Man bringt dann die Elektrode in eine kleine Schale, löst das Superoxyd in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, übersättigt mit Natriumcarbonat und fügt die Flüssigkeit der Hauptlösung hinzu.

— Um in der vom Mangansperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure zu bestimmen, versetzt man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, dann mit Ammoniak in grossem Ueberschuss und fügt einige Kubikcentimeter Chlormagnesium-Lösung hinzu. Nach 4—6stündigem Stehen ist alle Phosphorsäure gefällt.

Nickelmünzen löst man in Salpetersäure mit Schwefelsäure, dampft ein und fällt aus der so erhaltenen Lösung beider Metalle das Kupfer, wie auf S. 130 beschrieben. Die abgeheberte Flüssigkeit wird durch Eindampfen concentrirt und nach S. 137 das Nickel bestimmt.

Bei Neusilber verfährt man ähnlich und scheidet in der von Kupfer befreiten Lösung das Zink als Schwefelzink ab. Dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, nach Entfernung der freien Säure durch Eindampfen, elektrolytisch gefällt. Zur Bestimmung des Nickels wird die Flüssigkeit durch Eindampfen vom Schwefelwasserstoff befreit, und das Nickel ebenfalls elektrolytisch gefällt. (Siehe oben.)

Wood'sches Metall, eine Zinn-Blei-Wismuth-Cadmium-Legirung, behandelt man mit Salpetersäure, dann bleibt das ganze Zinn als Oxyd, mit kleinen Mengen von Bleioxyd und Wismuthoxyd verunreinigt, ungelöst zurück. Dasselbe wird abfiltrirt, mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und der Niederschlag in heißer concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aus dieser Lösung scheidet man das Zinn elektrolytisch aus (S. 128) und fügt die überstehende Flüssigkeit der ursprünglichen salpetersauren Lösung

hinzu. Zur Entfernung der freien Säuren dampft man ein, fällt das Blei als Sulfat und im Filtrate das Wismuth als Oxychlorid. Dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und elektrolytisch gefällt. (S. 135.) Um in der vom Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit das Cadmium zu bestimmen, wird die freie Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen entfernt und wie oben verfahren.

Bei Zinn-Blei-Wismuth-Quecksilber-Legirungen werden die 3 ersten Metalle wie oben bestimmt. Um in der von Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit das Quecksilber zu bestimmen, entfernt man den grössten Theil der freien Säure durch Eindampfen und elektrolysiert wie oben beschrieben.

Um Cadmium vom Zink zu scheiden, wird nach Yver die essig- oder schwefelsaure Lösung mit 2—3 Gr. kohlensaurem Natrium und einigen Tropfen Essigsäure versetzt und alsdann nach dem Erwärmen in der von Riche für Zink angegebenen Weise elektrolysiert.

Classen hat auch für eine Reihe von Mineralien und Hüttenproducten Anleitungen zur elektrolytischen Analyse gegeben, aus denen wir hier Einiges reproduciren.

Im Spatheisenstein Eisen zu bestimmen, löst man 0·2—0·5 Gr. in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, neutralisiert mit Ammoniak oder Kalilauge und fügt zur Ueberführung von Eisen (und Mangan) in lösliches oxalsaures Doppelsalz eine concentrirte Lösung (1 : 3) von neutralem Kaliumoxalat hinzu.\*)

\*) Zur Ueberführung ist etwa die fünffache Menge des Eisens (auf Oxyd bezogen) erforderlich. Bildet man mit Ammoniumoxalat

Ist Kalk vorhanden, so scheidet sich hierbei unlösliches Calciumoxalat aus. In den meisten Fällen ist die Menge des Niederschlages so gering, dass eine Filtration nicht nothwendig ist. Man erhitzt zum Kochen, fügt etwa 4 Gr. festes Ammoniumoxalat hinzu und elektrolysiert. Bei Gegenwart von Mangan beobachtet man, je nach der Menge des angewandten Ammoniumoxalates, an der positiven Elektrode die charakteristische Färbung der Uebermangansäure, welche indess nach der negativen Elektrode hin wieder verschwindet. Tritt schliesslich die Färbung der Uebermangansäure resp. gleichzeitige Abscheidung von dunklem Mangansuperoxyd auf der Elektrode ein, so ist die Reduction des Eisens fast vollendet. Die völlige Abscheidung desselben lässt sich nun in kürzester Zeit bewirken, wenn der Strom durch Einschalten von 1—2 Elementen verstärkt wird. Ist die Reduction beendet, so ist es nicht rathsam, den Strom noch länger einwirken zu lassen, da sich sonst leicht etwas Superoxyd fest auf das Eisen absetzt und dann in Oxalsäure gelöst, resp. die Elektrolyse wiederholt werden muss. Man giesst die Flüssigkeit ab, spült die Schale einige Male mit Wasser, dann mit Alkohol, resp. Aether aus und trocknet wenige Minuten im Luftbade.

Zur Manganbestimmung giesst man die oben erzielte eisenfreie Lösung ab, bringt die positive Elektrode, auf welcher immer etwas Mangansuperoxyd fest anhaftet, in eine kleine Schale, löst in wenig Salzsäure, übersättigt mit Natriumcarbonat und vereinigt die Doppelsalze, so werden die letzten Spuren von Eisen viel langsamer durch den Strom abgeschieden.

diese Flüssigkeit mit der ersteren. Durch Hinzufügen von Natriumcarbonat und einigen Kubikcentimetern Natriumhypochlorid-Lösung zu der durch Kochen oder längeres Erhitzen von Ammoniak vorher befreiten Lösung, und nachheriges mehrstündigtes gelindes Erwärmen (im Sandbade) werden die letzten noch in Lösung befindlichen Reste von Mangan als Superoxyd ausgeschieden. Das Mangansuperoxyd setzt sich rasch ab und lässt sich gut filtriren. Den Niederschlag wäscht man am besten mit heissem Wasser, dem etwas Ammoniumnitrat zugesetzt ist, aus und führt denselben schliesslich durch Glühen in Oxydoxydul über.

Die elektrolytische Abscheidung von Eisen geht (auch bei Gegenwart von Mangan) sehr rasch von Statten; es gelingt bei Anwendung von 2 frischen Bunsen-Elementen, mehrere Gramm Eisen in 1—2 Stunden zu fällen.\*)

Soll auch Kalk und Magnesia bestimmt werden, so verfährt man wie oben und erhält Eisen, Mangan und Magnesium durch Hinzufügen von Kaliumoxalat als lösliche Doppelsalze, während Calciumoxalat mit Spuren von Manganoxalat ungelöst bleiben. Man filtrirt dasselbe, wäscht es mit heissem Wasser aus, glüht und wägt. Wenn die dunkle Farbe des aus Calciumoxyd bestehenden Rückstandes auf beträchtlicheren Manganoxydgehalt hinweist, muss das letztere auf anderem Wege bestimmt und abgerechnet werden. Aus der ab-

---

\*) Braucht Phosphorsäure nicht bestimmt zu werden, so lässt sich die Abscheidung von Eisen wesentlich beschleunigen, wenn man vor Ueberführung der Oxyde etwas Natriumphosphat zu der Flüssigkeit hinzufügt.

filtrirten Flüssigkeit scheidet man Eisen und Mangan elektrolytisch ab und bestimmt das Magnesium in der von Mangansperoxyd abfiltrirten Lösung wie gewöhnlich.

Bei Rotheisenstein wird Eisen, Mangan und Kalk wie oben bestimmt und vorhandenes Kupfer mit Eisen gleichzeitig niedergeschlagen und gewogen, dann löst man in verdünnter Schwefelsäure und fällt das Kupfer elektrolytisch. (S. 130.) Sollen neben Eisen (Kupfer) und Mangan nur noch Phosphor- und Schwefelsäure bestimmt werden, so verfährt man wie beim Spatheisenstein und bestimmt die Säuren in der völlig von Mangan befreiten Lösung, indem man abgemessene Theile derselben zuerst mit Chlorwasserstoffssäure ansäuert, um die durch Elektrolyse gebildeten Hydrocarbonate zu zersetzen, weil sie sonst Veranlassung geben, dass die Phosphorsäurebestimmung zu hoch ausfällt. Dann versetzt man entweder mit Chlorbaryum oder mit Ammoniak in grossem Ueberschuss und Chlormagnesium-Lösung und filtrirt den Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat nach 4—5stündigem Stehen ab.

Ist neben Phosphorsäure noch Thonerde vorhanden, was sich leicht durch eine, von weissem Thonerdephosphat (mit Thonerdehydroxyd) hervorgerufene Trübung der elektrolytirten Flüssigkeit verräth (tritt oft auch erst beim Erwärmen, behufs Verjagen der Ammoniumverbindungen auf), so gelingt es auf obige Weise nicht, einen von Thonerdephosphat freien Manganniederschlag zu erhalten, selbst wenn statt des Natriumcarbonats Kalilauge angewendet und die Fällung

des Mangans zweimal bewirkt wird. Man muss dann das Mangan als Sulfür, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure mit Chlormagnesium-Lösung fällen, was anderen analytischen Methoden, besonders der Abscheidung mit Molybdänlösung gegenüber keine Vortheile bietet. Zur Bestimmung von Schwefelsäure, bei Gegenwart von Thonerde, scheidet man, in einer besonderen Lösung, Eisen und Mangan elektrolytisch ab, giesst die Flüssigkeit ab, entfernt die Ammoniumsalze durch Erhitzen und fällt die Schwefelsäure in der mit Chlorwasserstoffssäure stark angesäuerten Flüssigkeit mit Chlorbaryum. — Soll ausser den genannten Stoffen auch Magnesium bestimmt werden, so fällt man daselbe im abgemessenen Theile der von Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniumphosphat und benützt 2 weitere abgemessene Theile zur Bestimmung der Phosphorsäure mit Schwefelsäure.

Unterwirft man bei Thoneisenstein-Analysen die mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung von Eisenoxyd-(oxydul)-ammonium und Aluminium-Ammoniumoxalat der Elektrolyse, so scheidet sich zuerst das Eisen als festhaftender Ueberzug auf der negativen Elektrode ab, während Thonerde so lange in Lösung bleibt, als die Menge von Ammoniumoxalat grösser ist, wie die des gebildeten Ammoniumhydrocarbonats. Tritt schliesslich eine Fällung von Thonerde ein, so ist die Lösung fast eisenfrei. Man prüft nun mit einer Capillarröhre eine geringe Menge der Flüssigkeit, welche die Thonerde suspendirt enthält, mit Rhodankalium oder Schwefelammonium auf Eisen und unterbricht den Strom, sobald alles Eisen

ausgeschieden ist. Zur Ausführung versetzt man die schwach saure, event. mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss, erwärmt und fügt noch so viel festes Ammoniumoxalat hinzu, dass auf 0·1 Gr. der beiden Oxyde wenigstens 2—3 Gr. Ammoniumoxalat kommen. Die heisse Lösung wird direct elektrolysirt. Es ist nicht gut, den Strom so lange einwirken zu lassen, bis neben Eisen auch sämmtliche Thonerde gefällt ist, da dann leicht ein Theil derselben sich fest auf das Eisen absetzt und nicht entfernt werden kann, so dass man das Eisen (nach Abgiessen der Thonerdeflüssigkeit) in Oxalsäure lösen und die Elektrolyse wiederholen muss.

Um die Thonerde in der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit vollständig auszufällen, versetzt man mit Ammoniak, kocht längere Zeit und verfährt zur Bestimmung der Thonerde wie gewöhnlich. Ist nicht mehr Aluminium als Eisen, so giebt die Methode ohne Weiters scharfe Resultate; andernfalls muss man den Thonerdeniederschlag (ohne den Strom zu unterbrechen) durch vorsichtiges Hinzufügen von Oxalsäure lösen und neuerdings elektrolysiren.

Enthält der Thoneisenstein Mangan, so erhitzt man zur Trennung desselben von der Thonerde die eisenfreie Flüssigkeit zum Sieden, fügt reine Kalilauge im Ueberschuss und einige Kubikcentimeter Natriumhypochlorid hinzu. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wird filtrirt, mit heissem Wasser, welchem etwas Ammoniumnitrat hinzugefügt wird, ausgewaschen und durch Glühen in Oxydoxydul übergeführt. Zur Bestimmung der Thonerde säuert man das Filtrat mit

Chlorwasserstoffsäure an und fällt dasselbe mit Ammoniak.

Chromeisenstein. Unterwirft man die Lösung von Kalium- oder Ammonium-Eisenoxyd-(oxydul-)oxalat und Kalium-Ammonium-Chromoxydoxalat der Elektrolyse, so wird zuerst Eisen ausgeschieden und dann das Chromoxyd (ohne vorherige Bildung von unlöslichem Hydroxyd) zu Chromsäure oxydirt. Man erkennt als dann leicht an dem Uebergang der grünen Flüssigkeit in gelb, dass das Eisen reducirt und die Trennung von Chrom bewirkt ist. Die Gegenwart von Thonerde ist dieser Trennung nicht hinderlich, dieselbe wird, wenn die Menge erheblich ist, nach Fällung des Eisens als Hydroxyd ausgeschieden, ohne Chrom als Hydroxyd niederzureissen.

Wird zur Aufschliessung des Chromeisensteins Salpetersäure und Kaliumchlorat angewendet, so entfernt man Salpetersäure und Nitrat durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, führt die vorhandenen Oxyde mit Kaliumoxalat in lösliche Doppelsalze über, erhitzt zum Kochen und elektrolysiert, nachdem vorher noch etwa 4 Gr. Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit gelöst wurden. Hat man die Aufschliessung des Chromeisensteins durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat bewirkt, so löst man die Schmelze im Wasser und verdampft auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung der rückständigen Sulfate in Wasser versetzt man mit Kaliumoxalat und verfährt wie vorhin. Zur Bestimmung der Thonerde erhitzt man die Flüssigkeit, bis dieselbe nur noch schwach nach Ammoniak riecht,

filtrirt ab und verfährt wie gewöhnlich.\*). Bei Gegenwart von Mangan findet man die positive Elektrode mit etwas Mangansperoxyd bedeckt (ein Theil bleibt in Lösung); man führt dasselbe entweder direct auf der Elektrode in Oxydoxydul über oder löst, falls mit dem Mangan Thonerde an der Elektrode haftet, dasselbe in Chlorwasserstoffsäure und verfährt zur Bestimmung, resp. zur Trennung desselben wie S. 157 angegeben. — In der von Thonerdehydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit, welche das Chrom als Chromsäure enthält, kann man letztere, wenn der Chromeisenstein mit Salpetersäure und Kaliumchlorat zersetzt ist, direct mit Blei- oder Baryumchromat fällen und bestimmen. Aus Sulfaten reducirt man die Chromsäure durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol zu Chromoxyd und fällt letzteres mit Ammoniak wie gewöhnlich. — Sollen noch Kalk und Magnesia bestimmt werden, und hat man das Chrom als Blei- oder Baryumchromat bestimmt, so entfernt man zuerst das Blei oder Baryum durch Schwefelwasserstoff oder verdünnte Schwefelsäure, fällt das noch vorhandene Mangan mit Schwefelammonium und bestimmt Kalk und Magnesia wie gewöhnlich.

Ist Zinkblende wenig eisenhaltig, so digerirt man  $\frac{1}{2}$  Gr. derselben mit Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung, entfernt die Säure durch Eindampfen mit etwas verdünnter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt die Gangart ab und neutralisirt mit

---

\*) Ist die ausgeschiedene Thonerde nicht rein weiss, sondern von beigemengtem Chromoxyd grünlich gefärbt, so löst man dieselbe in Oxalsäure, neutralisirt mit Ammoniak, fügt Ammoniumoxalat hinzu und elektrolysiert wiederum.

Ammoniak oder Kalilauge. Dann führt man das Zink durch Zusatz von Kalium- und Ammoniumoxalat im Ueberschuss in lösliches Zink-Ammoniumoxalat über und fällt elektrolytisch. — Sind erheblichere Mengen von Eisen oder anderen Metallen vorhanden, so führt man die von Gangart und Bleisulfat abfiltrirte Salpetersäure-Lösung durch Eindämpfen mit Salzsäure in Chloride über, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und entfernt Kupfer, Arsen, Antimon, den Rest von Blei und Cadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Aus der abfiltrirten, durch Eindampfen von Schwefelwasserstoff und freier Säure befreiten Lösung oxydirt man das Eisen durch Bromwasser, führt die Metalle mit Kaliumoxalat in lösliche Doppelverbindungen über, verdünnt auf 50—100 Kbcm. und fällt das Zinkoxalat mit concentrirter Essigsäure. Vorhandenes Mangan wird als Oxalat mit dem Zink gefällt, während Kalium-Eisenoxydoxalat in Lösung bleibt. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man in der Wärme ab, wäscht den Niederschlag mit der aus Alkohol, Essigsäure und Wasser bestehenden Mischung bis zur Entfernung des Eisens aus und löst denselben dann auf dem Filter durch wiederholtes Aufgiessen einer heissen Lösung von Ammoniumoxalat, aus welcher das Zink in früher beschriebener Weise elektrolytisch gefällt wird.

Bei Untersuchung von Ultramarin scheidet man zunächst Kieselsäure und Kaliumoxalat in gewöhnlicher Weise ab, bestimmt dann Thonerde und Eisen elektrolytisch wie früher beschrieben und im Filtrat die Alkalien auf üblichem Wege.

Bei Eisenfrischschlacken scheidet man die Kieselsäure durch Eindampfen der salzauren Lösung ab, verdampft das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und einigen Kbcm. Salpetersäure und scheidet in früher beschriebener Weise durch Elektrolyse alles Kupfer als Metall und einen Theil des Mangans als Superoxyd ab. In der abgeheberten und durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit bildet man oxalsäure Doppelsalze und bestimmt Mangan, Kalk, Magnesia, Schwefel- und Phosphorsäure, wie früher erwähnt.

Kupfer- und Bleischlacken digerirt man entweder mit Salpetersäure oder salzaurem Brom, scheidet Kieselsäure, wie gewöhnlich, und im Filtrate Blei als Sulfat ab; eventuell ist letzteres vorher von Baryumsulfat in bekannter Weise zu trennen. Weiter fällt man aus der von Alkohol befreiten sauren Flüssigkeit das Kupfer elektrolytisch, hebt ab, neutralisiert die freie Schwefelsäure mit Ammoniak oder Kalilauge und führt in oxalsäure Doppelsalze über, wobei Calciumoxalat (mit Antheilen von Manganoxalat) zurückbleibt. In der filtrirten Flüssigkeit werden Eisen, Mangan und Thonerde elektrolytisch gefällt.

Bei Nickelstein wird in Königswasser gelöst, eingedampft, der Rückstand wieder mit Salzsäure gelöst und von der Gangart abfiltrirt. Dann verfährt man zur Trennung und Bestimmung von Arsen, Antimon, Kupfer und Blei wie früher beschrieben. Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Lösung verdampft man zur Trockne, oxydirt das Eisen mit Bromwasser, fügt Kalium- und Ammoniumoxalat im Ueber-

schuss hinzu und trennt Eisen von Kobalt, Nickel und Zink wie oben angegeben. Der aus dem Oxalat der letztgenannten Metalle bestehende Niederschlag wird geäugt und in Salzsäure gelöst; über die Trennung von Zink, Nickel und Kobalt ist bereits früher das Nöthige gesagt worden.

Kupferkies zersetzt man durch Digerieren mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat, entfernt freie Säure durch Eindampfen, stellt durch wiederholtes Lösen und Eindampfen eine salpetersaure Lösung von circa 80 bis 100 Kbcm. her und fällt aus dieser nach Zusatz von 5—10 Kbcm. verdünnter Salpetersäure das Kupfer durch Elektrolyse in früher erwähnter Weise. Aus der kupferfreien Flüssigkeit entfernt man die Salpetersäure durch Abdampfen, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, führt das Eisen, wie früher beschrieben, in Eisen-Ammoniumoxalat über und fällt es elektrolytisch. In der abgegossenen Flüssigkeit zersetzt man das entstandene Ammoniumhydrocarbonat durch Kochen, säuert mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Antimonglanz oder Grauspiessglanz digerirt man mit Königswasser, dampft ab, löst in Salzsäure und bestimmt die aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle, wie oben beschrieben. Ueber die Fällung des im Filtrat in oxalsaures Doppelsalz übergeführten Eisens siehe Seite 152.

Wird Antimonnickelglanz, feingepulvert, in einem Strom von Chlorgas zersetzt, so geht sämmtliches Antimon in die Vorlage über. Zur Bestimmung

des als Chlorür in der Kugelröhre zurückgebliebenen Nickels löst man den Inhalt in verdünnter Salzsäure, verdampft im Wasserbade, bildet Nickel-Ammoniumoxalat und fällt elektrolytisch. Das Antimon wird aus der Lösung in Salz- und Weinsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelantimon abgeschieden; dieses löst man in grossem Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium und fällt elektrolytisch. Vorhandenes Eisen geht mit als Chlorid in die Vorlage und löst sich in der von Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, wie oben angegeben.

Kobaltkies löst man durch Digeriren mit Königswasser, entfernt freie Säure durch Eindampfen, löst mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss und fällt Kobalt elektrolytisch. Im Filtrat zersetzt man gebildetes Ammoniumhydrocarbonat durch Kochen, säuert mit Salzsäure und bestimmt Schwefelsäure wie oben.

Kobaltglanz zersetzt man mit Salpetersäure oder Königswasser, entfernt die Säure durch Eindampfen und führt die Metalle in Chloride über. Dann fällt man die Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoff, trennt und bestimmt sie, alles ganz wie früher beschrieben. Zur Trennung von Kobalt und Eisen führt man beide in oxalsäure Doppelverbindungen über und fällt, aus deren Lösung Kobaltoxalat durch concentrirte Essigsäure. Ueber die weitere Bestimmung beider Metalle siehe oben.

Zinnober zersetzt man durch Erwärmen mit Königswasser, dampft ein, entfernt die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure und fällt das Quecksilber aus der schwach salzsäuren Lösung

nach Seite 152. Die abgeheberte Flüssigkeit wird concentrirt und mit Kaliumoxalat versetzt; dann filtrirt man das Calciumoxalat ab und bestimmt Eisen, Mangan und Thonerde, wie beim Thoneisenstein angegeben.

Zur Untersuchung von Rohzink auf Verunreinigungen übergiesst man in einem Kolben 10—25 Gr. nach und nach mit verdünnter Salzsäure, so dass noch etwas Zink ungelöst zurückbleibt, oder man taucht ein gewogenes Stückchen Zink an einem Platindraht bis zur Hälfte in verdünnte Säure, reinigt nach einiger Zeit das ungelöste Zink und wiegt es zurück. In beiden Fällen wird nur Zink gelöst, während die verunreinigenden Metalle schwammartig zurückbleiben; die Lösung filtrirt man durch ein Faltenfilter, indem man dabei den Rückstand auswäscht. Digerirt man letzteren mit Salpetersäure, so bleibt Kohle, Kieselsäure, etwa vorhandenes Zinn und Antimon, soweit es nicht beim Lösen als Antimonwasserstoff verflüchtigt worden ist, ungelöst zurück. Löst man den Rückstand mit concentrirter Salzsäure und entfernt den Ueberschuss durch Eindampfen, so lässt sich das Zinn, wie früher beschrieben, elektrolytisch fällen. Die salpetersaure Lösung wird eingedampft und ihr Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Dann fällt man durch Schwefelwasserstoff und bestimmt, wie früher beschrieben, Antimon, Kupfer, Arsen, Blei und Cadmium aus dem Niederschlage, Eisen, Mangan und Zink aus der abfiltrirten Lösung durch Ueberführen in oxalsäure Doppelsalze. Zur Bestimmung von Antimon und Eisen löst man eine besondere Portion Zink in Königswasser, entfernt daselbe durch Eindampfen, löst in Salzsäure und verfährt

zur Trennung beider Metalle erst von den anderen Schwefelmetallen, dann von einander, wie früher angegeben.

Bei Roheisen (Spiegeleisen, Ferromangan) und Stahl bestimmt man den Mangangehalt, wie beim Spatheisenstein angegeben. Zur Trennung desselben von Eisen empfiehlt Classen, sich ausschliesslich Bunsen'scher Elemente zu bedienen. Zur Bestimmung des Phosphors genügen 2 Gr. Probe (grössere Partien verursachen bei der Elektrolyse grossen Zeitverlust), die man mit Salpetersäure von 1:2 specif. Gewicht bis zur vollständigen Zersetzung digerirt. Bleibt hierbei ein kohlinger Rückstand, so giesst man die salpetersaure Lösung ab und erwärmt denselben mit Königswasser. Salpetersäure und Königswasser werden durch Eindampfen bis zur Trockne gänzlich entfernt und der Rückstand zur Ueberführung der zur Elektrolyse durchaus ungeeigneten Nitrate in Chloride zweimal mit concentrirter Salzsäure übergossen, resp. zur Trockne eingedampft. Den Rückstand übergiesst man mit Wasser, erhitzt und bringt das Eisenchlorid auf Zusatz von möglichst wenig Salzsäure in Lösung. Zur Ueberführung des Eisens (und Mangans) in oxalsaures Doppel-salz löst man unter Erwärmen die fünf- bis sechsfache Menge des Eisens (auf Oxyd berechnet) betragende Mischung von 1 Th. festem neutralen Kaliumoxalat mit 4—5 Th. Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit auf, verdünnt mit Wasser auf 200—250 Kbcm. und unterwirft die vorher bis zum Kochen erhitzte Flüssigkeit der Elektrolyse. Man kann dieselbe in einem Becher-glae ausführen und benutzt dann als negative Elektrode

ein grosses, dünnes aufgerolltes Platinblech, welches an einem Platindraht befestigt und mit dem Zinkpol verbunden wird. Ist die Reduction des Eisens beendet, so giesst man die Flüssigkeit ab, fällt das Mangan in der beim Spatheisenstein angegebenen Weise, säuert mit Salzsäure an und versetzt das Filtrat mit Ammoniak- und Chlormagnesium-Lösung. Das niedergeschlagene Magnesium-Ammoniumphosphat wird in Magnesium-pyrophosphat übergeführt.

---

## VIII.

### Galvanoplastik.

Unter Galvanoplastik im weiteren Sinne begreift man alle Verfahren, durch welche mit Hilfe der Elektrolyse aus wässerigen Metallsalzlösungen zusammenhängende Metallniederschläge gewonnen werden. Dieselben dienen entweder nur zu einer oberflächlichen Färbung darunter liegender anderer Metallgegenstände, der Kathoden, (galvanische Metallfärbung), oder in dickeren, haltbareren Schichten dazu, metallische oder nicht metallische Unterlagen nicht nur schöner, sondern auch haltbarer und gegen äussere Einflüsse widerstandsfähiger zu machen, Galvanostegie (Vernickeln, Versilbern, Vergolden etc.), oder sie bilden endlich, losgelöst von der Unterlage, Form oder Matrize, negative Copien derselben von wunderbarer Schärfe und Genauigkeit.

keit, selbstständige massive Objecte der Ornamentik, Plastik etc. (Galvanoplastik im engeren Sinne).

Für alle drei Zwecke müssen die Metallniederschläge vor Allem gleichförmig, zusammenhängend und zähe sein, dürfen an keiner Stelle eine nicht beabsichtigte Lücke oder Unterbrechung zeigen. Bei den beiden ersten Verwendungsweisen wird ausser gefälliger, wirkungsvoller und zweckentsprechender Färbung auch ein festes Anhaften an der Unterlage, dem mit einer Metallschicht zu überziehenden Gegenstände, verlangt, während bei der eigentlichen Galvanoplastik im Gegentheil der Niederschlag sich leicht und ohne Beschädigung von der Unterlage ablösen lassen muss. Die Unterlage selbst oder Kathode darf in keinem Falle durch das Elektrolyt angegriffen werden, muss aber entweder an sich leitend oder mit einer leitenden Schicht überzogen sein.

Galvanische Kupferniederschläge haben ihrer leichten Herstellung und vielseitigen Anwendbarkeit halber die grösste Wichtigkeit und ausserdem das Verdienst, zur Ausbildung der galvanoplastischen Technik überhaupt erst Veranlassung gegeben zu haben. Für uns datirt die Kenntniss der letzteren erst von den 1839 erfolgten Mittheilungen Jacoby's; doch scheint das Verfahren, Kupfer aus einer wässerigen Salzaufösung auf nicht metallische Formen niederzuschlagen, schon den alten Aegyptern bekannt gewesen zu sein. Wenigstens lassen sich zahlreiche Funde aus den Grabstätten von Theben und Memphis, insbesondere Thongefässen und Figuren, hölzerne Lanzenspitzen und Schwertklingen mit dünnem Kupferüberzug, und lebensgrosse Statuen,

hohl, aus Kupfer und im Gewicht von nur wenigen Pfunden nur durch eine solche Annahme erklären.

Obgleich, wie wir auch im letzten Capitel sahen, sich das Kupfer aus den Lösungen mehrerer Salze auf elektrolytischem Wege ausscheiden lässt, ist in der Praxis für galvanoplastische Zwecke doch nur das schwefelsaure Salz in Gebrauch. Der innere Vorgang bei der Verkupferung ist nun, conform unseren früheren Erläuterungen, der folgende. Sobald in einem einfachen Apparat (Daniell'sches Element, Jacoby'scher Apparat etc.) der Strom geschlossen, übt der negative Pol Anziehung auf die Kupfertheilchen der Kupfervitriol-Lösung, und der positive auf die Schwefelsäure des Zinkvitriols, und es entsteht eine Wanderung der angezogenen Theilchen nach ihren respectiven Polen, die sich auch durch die Membran oder poröse Thonwand hindurch fortsetzt, bei welcher sie unterwegs aber unzählige Male wieder mit den begegnenden Theilchen entgegengesetzter Polarität sich vereinigen und wieder von denselben trennen etc., so dass die Lösung selbst gar keine Veränderung zeigt. Nur am negativen Pol scheidet sich Kupfer aus und am positiven wird immer mehr und mehr von der Zinkplatte aufgelöst. Der Kupfergehalt ergänzt sich aus eingehängten oder auf dem Boden liegenden Kupfervitriol-Krystallen; die Flüssigkeit, in welcher das Zink steht, muss aber von Zeit zu Zeit zur Hälfte entleert und mit reinem Wasser verdünnt werden.

Beim zusammengesetzten Bad findet ein einfacherer Vorgang statt. An der Kathode wird fortwährend Kupfer abgeschieden und die Anode, eine Kupferplatte, löst sich in demselben Masse auf, so dass das Elektro-

lyt, eine verdünnte Kupfervitriol-Lösung, stets unverändert bleibt. Die Unreinigkeiten der Anode, Arsen-, Zinn-, Silber-, Bleioxyde, auch Kupferoxydul, scheiden sich an der Oberfläche des Bades als schwarze pulverige Masse aus. Damit sich dieselbe nicht auflöse und auf den negativen Pol auffalle, wo sie die Reinheit und Gleichförmigkeit des Niederschlages beeinträchtigen würde, muss man den positiven Pol gelegentlich (etwa zweimal täglich) aus dem Bade herausnehmen und abwaschen; die Güte des Niederschlages leidet durchaus nicht durch eine kürzere oder längere Unterbrechung der galvanischen Action.

Die Niederschlagsarbeit lässt sich nun, ausser durch Verstärkung des galvanischen Stromes auch durch verschiedene Ingredienzien und Zusätze zum Bade beschleunigen, deren Wirkung wohl in der Hauptsache auf einer Vergrösserung der Leistungsfähigkeit (also indirect wiederum Stromverstärkung) beruht. Doch wird den Zusätzen auch, und zum Theil wenigstens mit vollem Recht, ein günstiger Einfluss auf die Festigkeit und Güte des Niederschlages zugeschrieben. So empfiehlt sich ein Zusatz von 5—7% concentrirter Schwefelsäure (Salpetersäure) zur Kupfervitriol-Lösung nicht nur, weil er die Leistungsfähigkeit steigert, sondern auch, weil erfahrungsmässig, besonders bei sehr schwachen Strömen (und grossen Polflächen) der Niederschlag bei weitem nicht so ausgeprägt, krystallinisch und brüchig wird.

Die Grenze des normalen Niederschlages in concentrirten Kupfervitriol-Lösungen ist erreicht, wenn sich in 24 Stunden auf den Quadrat-Centimeter etwa 1·5 Gr. Kupfer niederschlagen, doch wird der Niederschlag in

diesem Falle schon dunkelroth und körnig. Hingegen ist es noch völlig normal, wenn die Fällung blos ein Gramm beträgt, was einer Metalldicke von 1·1 Mm. entspricht. Selten wird jedoch mehr als  $\frac{1}{2}$  Gr. in 24 Stunden (0·6 Mm. Dicke) auf den Qu.-Cm. vermittelst eines einfachen galvanoplastischen Apparates niedergeschlagen. Die Leistungen der verschiedenen gebräuchlichen elektrischen Maschinen wurden im Cap. IV, so weit Mittheilungen der Fabrikanten vorliegen, mitgetheilt, natürlich ohne Gewähr für die Richtigkeit. — Will man in besonderen Fällen sehr schnell arbeiten, so dass man schon in wenig Stunden einen dicken haltbaren Niederschlag erlangt, so muss man eine nicht ganz concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd anwenden und diese vermittelst einer Bunsen'schen Batterie bei 30—40° C. zersetzen. Man kann dann recht gut schon in einer Stunde einen haltbaren Niederschlag von der Form abziehen, der pro Quadrat-Centimeter beinahe 1 Decigr. schwer ist und eine Dicke von 0.1 Mm. besitzt; in 24 Stunden etwa 2 Gr. von 2·2 Mm. Dicke.

Die Formen zur Aufnahme der galvanischen Niederschläge sind entweder metallisch, oder nicht metallisch (plastisch). Ueberall, wo man blos platte flache Niederschläge erzeugen will, oder solche die nur geringe Concavitäten und Convexitäten besitzen, wie Münzen, gravirte Platten etc., haben die metallischen Formen, besonders aus Blei und Rose's Metall, wenn sie sich überhaupt herstellen lassen, unbedingt den Vorzug, da die Fällung des Metalles alsbald auf ihrer ganzen Oberfläche beginnt, ohne weitere Zubereitung derselben, der Abdruck am vollkommensten ausfällt und sich leicht

von der Form trennen lässt, wenn die Ränder der Formen mit Wachs oder anderer nicht leitender Substanz überzogen wurden. Selbst sorgfältig mit warmem Wachs überzogene Kupferplatten lassen sich, sowohl glatt als gravirt verwenden, doch darf die in Wasser getauchte Platte absolut kein Wasser annehmen. Für körperliche Gegenstände werden Formen aus Guttapercha\*) oder auch Wachs, Stearin, Paraffin, Schwefel, Gemische von Talg, Harz und Wachs etc. verwendet, welche man durch Ueberziehen mit Bronzepulver oder anderer leitender Substanz, am häufigsten mit geschlämmtem Graphit leitend gemacht hat. Der Leitungsdraht ist dann seitlich so in die Form eingelassen, dass ihn der leitende Ueberzug mindestens an einem Punkte sorgfältig berührt. Der Niederschlag fängt zuerst am Drahte an und frisst sich von da langsam über den Graphitüberzug weiter. Nach Verlauf einer Stunde kann schon eine grössere Fläche vollständig mit dünner Kupferschicht bedeckt sein, und diese wächst dann langsam und gleichmässig fort.

Von den zahlreichen Anwendungen der Kupfergalvanoplastik seien hier nur einige erwähnt. Reliefs, Münzen und Medaillen werden massenweise mit vollkommenster Naturwahrheit durch papier- oder kartonblattdicke Kupferniederschläge nachgebildet und auf

---

\*) Ernst Murlot fils in Paris stellt ein Surrogat aus Birkenrinde her. Er kocht dieselbe, besonders die äussere, stark ein, und nach der Abdampfung gewinnt er einen Rückstand, der an der Luft rasch fest wird und alle Eigenschaften der Guttapercha besitzen soll. In einer Verbindung mit 55 Percent Kautschuk kann dieses Ersatzmittel noch vortheilhafter verwendet werden.

der Rückseite mit geschmolzenem Zinn ausgefüllt, Statuen werden aus mehreren Stücken zusammengesetzt, welche in Hohlformen niedergeschlagen worden sind, indem man sie nachträglich aneinanderpasst und zusammenlöthet.

Lenoir in Paris setzt Hohlformen von Gutta-percha aus mehreren Stücken zusammen, nachdem er vorher einen Platindraht, zuweilen in mehreren Abzweigungen, in alle Theile des Hohlraumes eingeführt hatte, so dass er überall von der inneren Fläche, die sich verkupfern soll, gleich weit absteht. Die Form muss oben und unten offen sein, damit die Kupfervitriol-Lösung eintreten und auch hinreichend circuliren kann. Die innere, mit Graphit überzogene Fläche der Hohlform dient als negativer Pol, während der Platindraht den positiven Pol vorstellt. Beim Schlusse der Kette scheidet sich das Säureradical  $SO_4$  am Draht ab, dieses zerfällt in  $SO_3$ , welches sich in der Flüssigkeit auflöst, und  $O$  (Sauerstoff), welcher sich in Gasform entwickelt und durch sein Aufsteigen eine Strömung der Kupferlösung aus dem Hohlraum heraus und in denselben hinein befördern hilft. Man braucht zur Zersetzung der Flüssigkeit unter solchen Umständen, um die Polarisation des Platindrahtes durch den Sauerstoff zu überwinden, wenigstens 4 Bunsen'sche Elemente, kettenartig verbunden, so dass die Auslagen für 1 Aequivalent Kupfer 4 Zink, 4 Schwefelsäure und eine entsprechende Menge Salpetersäure betragen, also viermal so gross sind als beim gewöhnlichen Verfahren. Nach Einführung der elektrischen Maschinen hat sich dies Verhältniss wesentlich günstiger gestaltet, doch wird die Methode

durch den hohen Preis des Platinskeletts sehr vertheuert. (Auf 1 Kgr. Kupferniederschlag bedarf man nach Bouilhet für 120—140 Frcs. Platindraht.) In der Christofle'schen Fabrik in Paris ist deshalb dies Verfahren durch ein von Gaston Planté (nach Anderen von Sonolet) vorgeschlagenes ersetzt worden. Bei diesem tritt an Stelle des Platinnetzes eine Blei-Elektrode, welche man viel leichter in eine, der negativen Elektrode sich möglichst anschmiegende Form bringen kann. Dieselbe wird mit Löchern versehen, um der Flüssigkeit freie Circulation zu gestatten. Das Blei bedeckt sich sehr bald mit einer leichten Oxydschicht, wird dann der Sitz einer Sauerstoff-Entwickelung und nicht weiter angegriffen. Diese Sauerstoff-Entwickelung ist für die Regelmässigkeit der Erneuerung der Flüssigkeit, die sich ja mit der Zeit erschöpft, von grosser Wichtigkeit.

Cyrille Bonar legt in die innen leitend gemachte Hohlform eine Anode, die gleich einer Kette aus metallischem (Platin), leitend verbundenen Gliedern gebildet ist. Jedes Glied ist mit einer Isolirsubstanz, Paraffin und Wachs, umgeben, die mit zahlreichen Durchbrechungen versehen ist. In Folge der Gliederung der Anode kann dieselbe allen Krümmungen der Form folgen, wobei die isolirende Hülle jeden Contact zwischen der Anode und der Hohlform verhütet. Die galvanische Stromwirkung geht durch die Oeffnungen der Hülse. Wenn die Enge der Form die Einführung der Kugeln nicht gestattet, so wird das Kettenglied, welches aus einem Drahte oder entsprechend dem Falle aus einer dünnen Platte besteht, wieder von einem Rohre oder von einer

Kautschukplatte oder anderem isolirenden Material bedeckt, welches, oder welche jedoch stets von Oeffnungen durchbrochen sind. Die Gliederungspunkte werden gleichfalls von einem Rohrtheile oder von Streifen isolirender Substanz beschützt. Der Kautschuk eignet sich vermöge seiner Biegsamkeit am besten hierzu, weil er ein Biegen der Platte gestattet.

Englische Galvanoplastiker erzeugen Statuen grösster Dimensionen durch Kupferniederschläge auf Thonmodellen. Man taucht eine plastische Figur oder Gruppe in Stearin, überzieht sie sorgfältig mit Graphit und stellt sie in ein gewöhnliches Kupferlösungsbad, welches mit einer sehr schwachen Batterie in Verbindung steht und sehr langsam einen dünnen Kupferüberzug erzeugt. Dann nimmt man den Gegenstand aus dem Bade und brennt ihn so lange, bis das Thonmodell sich in Staubform herausschütteln lässt und nur die dünne Kupferhaut zurückbleibt. Dieselbe wird nun äusserlich aufs sorgfältigste gefirnisst, wieder in das Bad gebracht und mit einer viel stärkeren Batterie in Verbindung gesetzt. Das Kupfer schlägt sich nun auf der Innenseite nieder und wenn die Metallwand stark genug geworden, ist der Process beendet.

Statt des Thonmodelles kann man ein solches von Wachs, oder Wachs und Harz\*) gemischt herstellen, leitend machen, verkupfern, aus der dünne Kupferhaut ausschmelzen und die Statue wie oben vollenden.

---

\*) Rauscher in Berlin nimmt leicht schmelzbare oder leicht lösliche Metall-Legirungen und schmilzt dieselben nachher aus oder entfernt sie durch Auflösen in Säuren.

Auf ähnliche Weise lassen sich Figuren und sonstige Gegenstände aus Holz und Gyps vollständig mit einem dünnen Kupferüberzug belegen, Glas- und Porzellangefäße theilweise oder ganz mit Kupfer überziehen, wenn man sie durch Graphitüberzug leitend gemacht hat.

Wenn Verkupferungsformen bedeutende Vertiefungen enthalten, bleiben dieselben oft sehr zurück in der Annahme der Kupferhaut. Heeren in Hannover hat, um dies zu vermeiden, folgende Versuche angestellt:

1. Wurde eine Gypsform mit einer röhrenförmigen, etwa 5 Cm. tiefen Vertiefung, nachdem sie mit Wachs getränkt und gut graphitirt worden, in eine mit verdünnter Schwefelsäure (10 Vol. Wasser auf 1 Schwefelsäure) gefüllte Schale gelegt, in welcher sich auch eine als Anode dienende Kohlenplatte befand, der negative Leitungsdrat bis auf den Boden der Vertiefung herabgeführt, so dass er die Graphitirung hier berührte, und nun etwas Kupfervitriol in kleinen Kry stallen hineingeworfen. Zwei kleine Daniell'sche Elemente liefern den elektrischen Strom. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Vitriol nachgeworfen, bis sich annehmen liess, dass sich der untere Theil der Vertiefung hinreichend stark mit Kupfer bedeckt habe, worauf dann durch allmählich vermehrte Füllung mit Vitriolkry stallen die Verkupferung bis zur Mündung der Vertiefung hinauf fortgesetzt wurde. Hätte man die Vertiefung gleich anfangs mit Vitriolkry stallen oder Vitriollösung gefüllt, so würde zwar auch der Absatz des Kupfers am Boden, da, wo der Leitungsdrat die Graphitirung berührte, begonnen haben; er würde aber rasch an den Seiten-

wänden emporgestiegen sein, und es würde sich fortan nur in den oberen, der Anode näheren Regionen, nicht aber in der Tiefe Kupfer abgesetzt haben.

2. Das vorstehende Verfahren, die Verkupferung vom Boden aus zu beginnen und erst durch successives Nachschütten von Vitriol nach und nach zu den höheren Schichten fortzuschreiten, lässt sich in der Weise vereinfachen und umkehren, dass man gleich Anfangs die ganze Vertiefung bis an den Rand mit Kupfervitriol füllt und den negativen Leitungsdraht nicht auf den Boden herabführt, sondern ihn in der Nähe des Randes mit der Graphitirung in Berührung bringt. Es beginnt nun der Absatz des Kupfers zuerst oben am Rande und dauert hier so lange fort, als noch Kupfer vorhanden ist. Sobald aber die oberen Schichten der Flüssigkeit erschöpft sind, wendet sich der Strom den tieferen zu, wo sich nun ebenfalls die Seitenwände mit Kupfer bekleiden, und so geht es bis zum Boden fort. Eine zweite Füllung verdoppelt dann die Stärke der Kupferschicht u. s. w., ja es lässt sich selbst die Dicke des einer jeden Füllung entsprechenden Kupferabsatzes annähernd berechnen.

3. Das dritte, nach des Verfassers Erachten beste Verfahren ist wieder etwas anders. Man füllt die ganze, natürlich gut graphitirte Höhlung bis an den Rand mit Kupfervitriol und bringt den negativen Leitungsdraht ebenfalls oben, nahe unter dem Rande, mit der Graphitirung in Berührung, worauf dann der Absatz des Kupfers oben beginnt. Nun aber, statt wie bei dem vorigen Verfahren 2 das Nachfüllen so lange auszusetzen, bis sämmtlicher Vitriol zersetzt worden, hält

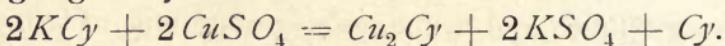
man die Höhlung durch öfteres Nachfüllen so lange ganz gefüllt, bis der Kupferabsatz oben bis zu der gewünschten Stärke angewachsen ist. Von nun an hält man die Füllung auf etwa  $\frac{3}{4}$  der Höhe, dann auf  $\frac{1}{2}$  u. s. f., um successive den Kupferabsatz den tieferen Regionen zuzuführen; denn da in den oberen Regionen sich nur noch kupferfreie Säure findet, hört hier das Wachsthum der Verkupferung und mit ihm der Durchgang des elektrischen Stromes auf, der sich nun den tiefer liegenden Schichten zuwendet.

Bei diesen Methoden ist die Form von kupferfreier Säure umgeben und überdeckt, und es wird nur in die auszukleidenden Höhlungen der erforderliche Kupfervitriol in zerkleinerten Krystallen eingeworfen.

Kupferplatten für Graveure, auf galvanischem Wege hergestellt, sind sehr rein und homogen und setzen daher dem Grabstichel nach allen Richtungen gleichen Widerstand entgegen; vor dem Graviren werden sie ausgeglüht und gehämmert, was ihre Festigkeit steigert. Die gestochenen Platten werden ferner in einer beliebigen Zahl von Exemplaren copirt, so dass man das Original ganz schonen und nur mit den galvanoplastischen Copien jede gewünschte Zahl von gleich guten Abdrücken auf Papier herstellen kann. Ebenso vermag sich der Buchdrucker seinen Satz galvanoplastisch zu stereotypiren (ein Verfahren, für welches der Name Elektrotypie aufgekommen ist), indem er auf einer von dem Satz hergestellten Guttaperchaform den Kupferniederschlag erzeugt. Auch hat man Holzschnitte elektrotypirt und die Illustrationen der Bücher und Journale durch Oberflächendruck von Kupfer her-

gestellt, welches eine weit grössere Dauer besitzt als das Holz. Es sind sogar einige ganz neue Methoden ersonnen worden, um Kupferplatten auf einfachere Weise, wie altherkömmlich, galvanoplastisch so zu präpariren, dass sie einerseits zur Herstellung von Kupferstichen unter der Kupferdruckpresse sich benutzen lassen, andererseits in der Buchdruckerei zur Herstellung von Illustrationen statt des Holzschnittes verwendet werden können.

Das Verkupfern von Eisen und Zink lässt sich mit der einfachen Kupfervitriol-Lösung nicht ausführen, weil diese Metalle auch ohne den Strom chemisch auf dieselbe einwirken und einen nicht festhaftenden Kupferniederschlag auf ihrer Oberfläche veranlassen. Doch genügt der Zusatz von Cyankalium im Ueberschuss, um den anfänglich gebildeten Niederschlag wieder aufzulösen; dabei entweicht in Gasform die Hälfte des giftigen Cyans:



Es existirt nämlich blos eine dem Kupferoxydul ( $Cu_2O$ ) entsprechende Cyanverbindung, Kupfercyanür, welche in überschüssigem Cyankalium löslich ist. Setzt man dem Cyankalium vorher eine gewisse Menge von schwefligsaurem Natron zu, so wird das Cyan in Cyanwasserstoff oder Blausäure ( $CyH$ ) verwandelt, während das schwefligsaure Salz zu schwefelsaurem Salz oxydirt wird ( $Cy + Na_2O, SO_2 + HO = CyH + Na_2OSO_3$ ). Damit die gebildete Blausäure, welche ein äusserst giftiges Gas ist, nicht entweiche, setzt man auch noch etwas Ammoniak zu, so dass sich das nicht flüchtige Salz Cyanammonium bilden kann. Darauf beruht nun

die folgende Vorschrift zur Zusammensetzung des Kupferbades: in 20 Liter Wasser (Regenwasser) löst man 500 Grm. (= 1 Pfd.) Cyankalium und 300 Grm. schwefligsaures Natron auf. Hierzu giesst man eine Mischung von 350 Grm. essigsaurem Kupferoxyd und 200 Grm. Ammoniak, in 5 Liter Wasser gelöst.

Andere empfehlenswerthe Vorschriften sind:

1. 140 Grm. Kupfervitrol in 840 Grm. Wasser und 140—200 Grm. Cyankalium in 1 Kgr. Wasser gelöst und gemischt. 2. Nach Weigl 350 Grm. Kupfervitriol, 1500 Grm. weinsaures Natronkali und 800 Grm. Aetznatron in 10 Liter Wasser gelöst etc. etc.

Soll die Verkupferung nur als Unterlage für andere Metallüberzüge (Gold oder Silber) dienen, so genügt eine ganz dünne Haut, die sich schon in einigen Minuten erzeugt; soll aber der Gegenstand der Luft ausgesetzt werden, z. B. Zinkstatuen, so muss man einen viel dickeren Kupferniederschlag erzeugen und entweder den Process einige Stunden fortsetzen, oder ihn abbrechen und nach sorgfältigem Abwaschen im Kupfervitriolbade vollenden, was rascher und billiger arbeitet wie das Cyankaliumbad.

Das Verkupfern von Stahl-Telegraphendraht wird von der »Pontal Telegraph Company« in New-York im Grossen ausgeführt und zwar mit 200 Kupfervitriolbädern und 25 grossen Dynamo-Maschinen. Der Draht geht, von einem Leierwerk langsam vorwärts bewegt, von einem Reihe von Bädern, bis sich genügend Kupfer niedergeschlagen hat, ein Verfahren, welches ca. 60 Stunden in Anspruch nimmt. Von jeder Tonne Kupfer schlagen sich 15—20 Unzen Silber auf den Boden der Bottiche nieder, ein Quantum, welches nach

»Engineering and Mining Journal« genügen soll, um die directen Kosten des Verkupferungsprocesses zu decken. Mit den jetzigen Vorrichtungen kann pro Tag eine Länge von 10 englischen Meilen Stahldraht von 100 Kgr. Gewicht pro englische Meile mit 250 Kgr. Kupfer überzogen werden; doch soll die Leistungsfähigkeit auf 30 englische Meilen pro Tag gesteigert werden.

Um die giftigen und theueren Cyanide zu vermeiden, wendet F. Weil organisch-alkalische Lösungen\*) an und empfiehlt namentlich einen Glycerinzusatz. Er hat drei verschiedene Methoden in Anwendung gebracht. 1. Man taucht die zu verkupfernden Gegenstände in die Lösung und bringt sie mit Zinkdraht in Berührung. Je nach Verwendung der Objecte lässt man sie einige Minuten bis mehrere Stunden im Bade. 2. In die Flüssigkeit werden poröse Thonzellen gestellt, welche mit Natronlauge gefüllt sind und in welche Zinkplatten tauchen. Diese sind durch einen dicken Kupferdraht mit den zu verkupfernden Gegenständen verbunden. Sobald die Lauge mit Zinkoxyd gesättigt ist, fällt man dasselbe durch Schwefelnatrium; dieses bildet Natriumhydrat und das entstehende Schwefelzink lässt sich vortheilhaft verwerten. 3. Um sehr starke Kupferüberzüge zu erhalten, wendet man eine dynamoelektrische Maschine unter denselben Umständen an. Die Flüssigkeit wird selbstverständlich immer schwächer an Kupfer; dasselbe setzt man als Kupferoxyd zum Bade. Um den Gehalt an

\*) Nach einer neueren Notiz der »Chem. Ztg.« wird zum Verkupfern von Eisen nach Weil's Methoden in Val d'Osne nicht eine alkalische, sondern eine saure Lösung verwendet und zwar ein Doppel-salz einer organischen Säure mit Kupfer und einem Alkali.

Kupfer zu bestimmen, titrirt man 10 Kbcm. der Flüssigkeit, welche mit 30—40 Kbcm. versetzt sind, mit einer eingestellten Zinnchlorür-Lösung bis zum Verschwinden der gelbgrünen Färbung.

Messingniederschläge werden auf Eisen und besonders auf Zink angewendet; die Lampenfüsse aus Zinkguss erhalten fast immer durch eine dünne Messingschicht das Aussehen echter Bronze. Man arbeitet mit folgendem Bade: 700 Grm. schwefligsaures Natron und 1 Kgr. Cyankalium auf 20 Liter Wasser mit einer Mischung von 5 Liter Wasser, 350 Grm. essigsaures Kupferoxyd, 350 Grm. Chlorzink und 400 Grm. Ammoniak. Man kann auch Cyankalium für sich allein in Wasser lösen und alsdann mit einer Batterie einen positiven Pol von Messing und einen negativen von Eisen, Zink oder Kupfer verbinden. Das Messing löst sich am positiven Pol auf, wo sich Cyan entbindet, während am negativen Pol Kalium ausgeschieden wird, welches das Wasser zersetzt und unter Bildung von Kali Wasserstoff entbindet. Nach einiger Zeit wird jedoch am negativen Pol Messing ausgeschieden und dann ersetzt man die vorher als Pol dienende Metallfläche mit dem zu vermessingenden Gegenstande. Ist die Farbe des Messingniederschlagens zu hell, so ersetzt man eine Zeitlang den positiven Messingpol durch einen Kupferpol, bis die richtige Farbe kommt; ist umgekehrt die Farbe zu roth, so wird eine Zeitlang ein positiver Zinkpol angewandt. — Elsner empfiehlt eine Mischung von 2 Theilen Kupfervitriol und 1 Theil Regenwasser, 2 Theile Zinkvitriol und 1 Theil Regenwasser mit 4 Theilen in wenig Wasser gelöstem Cyankalium

(welches den anfänglich entstandenen Niederschlag wieder auflöst) und etwas Aetzkali-Lösung. Heeren empfiehlt, 1 Theil Kupfervitriol in 4 Theilen heissem Wasser, 8 Theile Zinkvitriol in 16 Theilen Wasser und 18 Theile Cyankalium in 36 Theilen Wasser zu lösen und der Mischung Cyankalium und noch 250 Theile destillirtes Wasser zuzusetzen etc. — Das Vermessingen erfordert besondere Aufmerksamkeit, da die Stromstärke ebenfalls einen grossen Einfluss auf die Farbe des Niederschlages hat; starker Strom giebt blassere, schwacher dunklere Farbe, es ist daher die Anwendung eines Stromschwächers zu empfehlen.

Hess will die Uebelstände der »alten Bäder«, dass sie bei zu starkem Strom nur einen grauen Zinkniederschlag, bei zu schwachem ein falbes Röthlich, im besten Falle ein blasses lebloses Strohgelb geben, durch eine Lösung von 84 Grm. Natriumbicarbonat, 54 Grm. Chlorammon und 13 Grm. Cyankalium in 2 Liter Wasser vermeiden. Als Anode dient ein die Wände des Badgefäßes ganz bedeckendes Messingblech; ausserdem hängt er ein Stück Messingblech als Kathode ein und lässt den Strom eine Stunde lang darin umlaufen. Ein so vorbereitetes Bad soll jede in ihm befindliche Legirung auflösen, so dass man beliebige Kupferzink-Legirungen mit der ihnen eigenthümlichen Farbe übertragen kann.

Weil hat auf folgende Weise irisirende Kupferniederschläge auf Eisen hervorgerufen. Er fällt 35 Theile Kupfervitriol oder eine gleichwerthige Menge eines beliebigen Kupfersalzes mit Aetznatron oder einem anderen Alkali in Form von Oxydhydrat, setzt das Kupferoxyd

zu einer Lösung von 150 Theilen weinsteinsaurem Kali und löst es in 1000 Theilen Wasser. Hierzu fügt man weiter 60 Theile reines Aetznatron mit 70% Natrongehalt und erhält so eine klare Kupferlösung. Man kann das weinsteinsaure Kali auch durch andere weinsteinsaure Alkalien oder Weinsteinsäure selbst ersetzen, aber wenn man sich der Weinsteinsäure bedient, ist es nöthig, den Zusatz von Aetznatron etwas grösser zu nehmen, so dass er die Weinsteinsäure neutralisirt. Man kann auch Kupferoxyd anwenden, welches durch unterchlorigsauren Kalk gefällt ist; aber in jedem Falle müssen die Verhältnisse des Zusatzes von Kupfer und Weinsteinsäure erhalten bleiben, und ist es nicht zweckmässig, den Zusatz von Aetznatron erheblich zu vergrössern. Der zu verkupfernde Gegenstand muss in einem alkalisch-organischen Bade mit einer Kratzbürste gereinigt werden und wird dann, an der Kathode befestigt, in das Verkupferungsbade getaucht und mit den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln behandelt; er bedeckt sich sehr rasch mit einem anhaftenden Ueberzug von metallischem Kupfer. In dem Masse, als das Bad sein Kupfer absetzt und verliert, muss man es durch Zusatz von, in der oben beschriebenen Weise hergestelltem Kupferoxyd speisen; aber das Quantum des nachgesetzten Kupfers darf nicht das oben angegebene Verhältniss zu dem Gehalte des Bades an Weinsteinsäure überschreiten. Wenn der Kupfergehalt dies Verhältniss namhaft übersteigt, entsteht auf der Oberfläche des Metalles ein irisirender Anflug, welcher für künstlerische Zwecke wirksam verwendet werden kann. Je nach der Dauer des Eintauchens, der Stromstärke und dem Ver-

hältniss zwischen Kupfer und Weinstinsäure, kann diese Irisirung in verschiedenen Abstufungen erzeugt werden, welche man variiren kann, indem man einzelne Theile des Gegenstandes ganz oder zeitweise mit Firniss oder Paraffin bestreicht, so dass sich die Irisirung nur auf den blos gebliebenen Stellen erzeugen kann. Auch kann man nach dieser Methode alle Farbentöne hervorbringen vom Messing bis zur Bronze, ferner roth, blau und grün.

Um vernickeln zu können, genügt es, das gefällte Kupferoxyd durch Nickeloxyd zu ersetzen.

Färbungen von Messing-Gegenständen auf galvanischem Wege erzielt man nach Kick, indem man dieselben als Anoden in ein Bad hängt, welches bereitet wird, indem man 1 Kilo Aetzkali in 4 Kilo Wasser löst und in diese kochende Flüssigkeit einige Löffel Bleioxyd (Massicot oder gemahlene Bleiglätte) einträgt und durch einige Zeit absetzen lässt. Es entsteht bei der galvanischen Zerlegung auf der als Anode eingehängten Waare ein dünner Ueberzug von Bleisuperoxyd, welches je nach seiner Dicke verschiedene Farben (roth, blauroth, grün, grau) liefert. Man muss den Gegenstand herausnehmen, wenn der richtige Farbenton erreicht ist. Da es sehr schwierig ist, bei starkem Strome gleichmässige Farbentöne zu erhalten, so arbeitet man mit mässigen Strömen. Als Kathode wird Platinblech benutzt, und damit der Abstand der verschiedenen Oberflächenpartien des Gegenstandes von der Kathode nicht zu ungleich ist, biegt man dieselbe entweder zu einem den Gegenstand umfassenden Rohr oder hängt denselben öfter um.

Die galvanische Verzinnung ist lange vergeblich in rationeller Weise durchzuführen versucht worden, und erst in neuester Zeit ist es gelungen, derselben neben dem trockenen Wege Anwendung zu verschaffen. De Ruolz, Roseleur, Bouchec, Steele, Tosco Peppe, Fequieux geben verschiedene Methoden an, von denen aber keine durchgegriffen hat. Erst Maistrasse erzielte mit einer Lösung von Aetznatron, Zinnchlorür und Cyankalium bessere Erfolge. Neuerdings empfiehlt Hess ein Zinnbad mit 1 Liter Wasser, 50 Grm. phosphorsaurem Natron, 50 Grm. Salmiak, 25 Grm. Zinnsalz, für Ansiedezwecke auf Zinkgegenstände ein anderes, blos aus 16° Aetznatron-Lösung mit per Liter 20 Grm. Zinnsalz bestehend; beide sollen sich gut bewährt haben. Er empfiehlt, besonders darauf zu achten, dass das Alkali kohlensäurefrei sei, da nur in diesem Falle der Process leicht und bequem vor sich geht. Diese Eigenschaft des Bades wird durch Kochen desselben mit 1% gutem ungelöschten Kalk bestens erreicht. Ein anderes gebräuchliches Bad besteht aus 400 Grm. Kalium-Pyrophosphat ( $K_4P_2O_7$ ), 150 Grm. Zinnchlorür und 650 Wasser. Als Anode dient dabei ein Blöckchen reinen Bancazinns, und der negative Pol wird durch ein Zinnblöckchen gebildet. — Weigler empfiehlt folgende Methode: Man lasse Chlor bis zur Sättigung durch eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür streichen, verdünne die Lösung mit ihrem zehnfachen Volum Wasser, vertreibe durch Erwärmung das überschüssige Chlor und filtrire ab. Die zu verzinnenden Gegenstände werden in verdünnter Säure blank gebeizt, mit feinem Sand abgescheuert, abgespült und

(an Zinkdrähten) 10—15 Minuten lang in das galvanische Bad gehängt. Ein Fehler dieses Verfahrens ist es, dass das Bad sich sehr bald mit Zinkchlorür sättigt und daher das Zinnsalz oft erneuert werden muss. Hern schlägt folgendes Bad vor: 62 Grm. Weinstinsäure, 3 Liter Wasser, 90 Grm. Soda und 90 Grm. Zinkchlorür. Die Operation geht etwas langsamer vor sich als bei dem Weigler'schen Verfahren.

Zum Verzinnen von Blei empfiehlt Alfred Cox in Bristol folgendes Verfahren. Eine concentrirte Lösung von Chlorzinn des Handels wird durch phosphorsaures Natron gefällt. Der Niederschlag (ein Gemenge von phosphorsaurem Zinnoxyd und Zinnoxydul) wird gewaschen und in concentrirter Aetznatronlauge wieder gelöst, nachdem noch ca. 5% Aetzammoniak der Lösung zugesetzt worden. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird bei der Anwendung durch den galvanischen Strom zersetzt.

Galvanisches Verzinken von Eisen- und Stahlgegenständen ist als Schutzmittel gegen das Verrostern vielfach vorgeschlagen worden, doch ist es bisher nicht gelungen, auf diese Weise einen gleich haltbaren und dichten Ueberzug herzustellen, wie durch das Verzinken auf trockenem Wege. Da aber die Dimensionen der Zinkbäder für letzteres Verfahren an bestimmte, ziemlich enge Grenzen gebunden sind, dieses sich zum Verzinken einzelner grösserer Bauobjecte auch zu theuer stellen würde, so bleibt einer rationellen Methode zur Herstellung haltbarer Zinküberzüge auf galvanischem Wege ein weites und wichtiges Gebiet vorbehalten.— Das gebräuchlichste Bad besteht aus einer Lösung

von Zinkoxyd in wässrigem Aetzkali, welche durch Mischung von Zinkvitriol und Aetzkali im Ueberschuss gewonnen wird. — Man löst auch wohl Zink in Salzsäure und fügt der mit Wasser verdünnten Auflösung Aetzkali zu.

Die Vernickelung und galvanoplastische Nachbildung von Gegenständen aus Nickel erfolgt in ammoniakalischen Bädern, über deren Zusammensetzung sehr viel gestritten worden ist. Bouilhet bezeichnet als Hauptbedingung für das schöne Aussehen und die gute Haltbarkeit des Ueberzuges, dass die Bäder neutral oder doch nahezu neutral sind und auch während der Operation neutral erhalten werden. Sonst wird der Ueberzug grau und brüchig. Die Gegenwart von Kali oder Natron in einem neutralen ammoniakalischen Bade stört keineswegs, doch ist das beste Nickelbad ein neutrales doppeltschwefelsaures Ammoniakbad. — Bouilhet schreibt die Vervollkommenung, welche das Vernickeln während der letzten Jahre gewonnen hat, weniger einer besseren Zusammensetzung der Bäder zu, als vielmehr der Anwendung von elektrischen Maschinen als einer besseren, constanteren und viel billigeren Elektricitätsquelle, gegenüber der bisher angewandten galvanischen Batterie. Der Wichtigkeit des Gegenstandes angemessen geben wir nachfolgend eine etwas ausführlichere Schilderung des auf französischen Etablissements gebräuchlichen Verfahrens, Nickel auf Gegenständen von Kupfer, Bronze, Messing oder anderen Legirungen mit vorherrschendem Kupfergehalt niederzuschlagen; dasselbe zerfällt in die Darstellung des Nickel poli und des Nickel vif. — Bei ersterem handelt es sich um Behandlung schon

glatt polirter Gegenstände, von deren Vorbereitung wir hier absehen können.

Die sorgfältig polirten, decapirten und entfetteten Gegenstände kommen in eine Beize aus Salpetersäure oder einer Mischung derselben mit Salzsäure oder Schwefelsäure, um die äussere metallische Haut weg zu bringen, was bei guter Politur rasch erledigt ist. Dann kommt eine Weissbeize von 100 Salpetersäure, 100 Schwefelsäure, 1 Chlornatrium und 1 gebrannten Kienruss.

Jeden Morgen bei Beginn der Arbeit muss eine neue Partie Kochsalz und Kienruss zugesetzt werden. Nach dem Verlassen der Weissbeize wird das Arbeitsstück sorgfältig in verschiedenen Reservoirs mit frischem und fliessendem, reinem Wasser abgespült und dann in das Vernickelungsbad gebracht, welches nach Art der gewöhnlichen galvanoplastischen oder besser Vergoldungs- oder Versilberungsbäder mit äusserem Strom eingerichtet ist und aus einer Schale von Porzellan oder Holz, im Innern mit Guttapercha ausgekleidet, besteht. Auf den Rändern befinden sich die kleinen hölzernen Polirstützen zum Befestigen der Leitungsdrähte. An dem Haken der positiven Leitung sind die Nickelanoden aufgehängt, während man an denen des negativen Poles die zu vernickelnden Gegenstände befestigt.

Man bedarf zum Vernickeln eines sehr starken Stromes und verwendet deshalb mit Vorliebe Dynamomaschinen, über deren Leistungsfähigkeit sich Einiges im Cap. IV findet. Beispielsweise muss für ein Bad von 2—300 Liter Inhalt auf sechs Bunsen'sche Elemente von 22 Cm. gerechnet werden. Das Vernickelungsbad

selbst ist sehr einfacher Zusammensetzung: Man bereitet eine wässrige Lösung von ammoniakalischem schwefelsauren Nickel von 7—8%, resp. 70—88 Grm. pro Liter, und muss das fertige Bad auf Lackmuspapier eine neutrale Wirkung haben und behalten, was man durch angemessenen Zusatz von Ammoniak oder Schwefelsäure leicht erreicht.

Im Handel kommt ein sogenanntes Neutralsalz vor, welches aus einer Mischung von phosphorsaurem und doppeltkohlensaurem Natron mit schwefelsaurem Ammoniak besteht. Das phosphorsaure und doppeltkohlensaure Pulver verschafft dem Bade eine grössere elektrische Leistungsfähigkeit.

Nach längerem Gebrauche sammeln sich im Bade allerlei Unreinigkeiten an, welche von den zu vernickelnden Gegenständen herrühren. Man entfernt dieselben am besten durch Ausfällen mit einem Schwefelalkalium (Schwefelnatrium), durch welches das Nickel nicht niedergeschlagen wird. Man lässt die Flüssigkeit sich setzen und klärt sie ab. Manche Galvaniseure erneuern den Zusatz von schwefelsaurem Nickel in ihren Bädern, doch ist das eine Massregel, welche in gut geführtem Bade nicht erforderlich sein darf, denn die Metall-Anode muss sich in demselben Verhältniss auflösen, wie sich die Arbeitsgegenstände mit Nickel überziehen.

Der gestiegene Nickelpreis hat auf den Gedanken geführt, unlösliche positive Anoden anzuwenden, und hat man zur Retortenkohle gegriffen. In diesem Falle muss man in der Wärme arbeiten und mit einem Bade von folgender Zusammensetzung. Auf 10—15 Liter

Wasser: 1 Kgr. ammoniakalisch schwefelsaures Nickel, 0·1 Grm. schwefelsaures Natron, 0·25 Grm. doppelkohlen-saures Natron und 0·2 Grm. Citronensäure. Zum Niederschlagen fremder Metalle giesst man sofort per Liter 5—6 Gr. Schwefelnatrium zu, und alle Tage oder jeden zweiten Tag sollte mit Schwefelnatrium gereinigt werden, dann wird die Anode in der That unlöslich sein. Nach Massgabe des Verbrauches muss fortwährend durch Zusatz von ammoniakalischem schwefelsauren Nickel aufgefrischt werden. Heisse Bäder ergeben glänzendere, aber auch weniger solide Niederschläge als kalte.

Aus dem Bade kommt das Arbeitsstück zuerst in heisses Wasser, dann zum Trocknen in Sägespäne und schliesslich wird es mit Polirstahl im Tuch frisch aufpolirt.

Beim Nickel vif handelt es sich um Vernickelung nicht polirter Gegenstände, die dann aber um so sorgfältiger decapirt werden müssen; im Uebrigen zeigt die Methode wenig Abweichendes.

Gegenstände aus Schmiedeeisen, Stahl oder Guss-eisen taucht man 15—20 Minuten in eine siedende wässerige Lösung von 15—20% Potasche, dann in mit Potasche und gelöschem Kalk gesättigtes Wasser, bürstet sie heftig ab, spült mit reinem Wasser und bringt sie in das Nickelbad, welches noch häufiger wie sonst mit Schwefelnatrium gereinigt werden muss.

Zum Vernickeln von Schmiedeeisen, Stahl, Guss-eisen und Zink muss ein ganz besonders starker elektrischer Strom angewendet werden, was seine Erklärung sehr leicht in dem elektrischen Leitungsvermögen dieser

Metalle findet. Um die Vortheile des soliden Ueberzuges mit dem lebhaften Glanz des heissen Bades zu vereinigen, empfiehlt es sich, die Arbeitsstücke aus dem kalten nach einigen Minuten in das warme Vernickelungsbade zu bringen. Die Zusammensetzung des heissen Bades kann die gleiche sein mit der des kalten, und sollte das Beaumé'sche Aräometer  $3-4^{\circ}$  anzeigen. Zum Schluss werden die Sachen wieder in kochendem Wasser abgespült und in Sägespänen getrocknet. — Eine Auffrischung des Glanzes erzielt man sehr wohlfeil durch Schütteln der Gegenstände in einem Gemisch von Sägespänen und Polirroth. Man giebt zu diesem Zwecke Alles in einen Sack und kommt durch zweckmässiges Schütteln sehr bald zu dem gewünschten Resultat. — Um nichtmetallische Gegenstände mit Nickel zu überziehen, ist es nöthig, auf denselben zunächst einen Niederschlag von Kupfer zu erzeugen, welcher dann seinerseits vernickelt wird. —

Powell in Cincinnati fand, dass ein Zusatz von Benzoësäure zu einem Nickelsalz, besonders wenn man eine entschieden alkalische Lösung anwendet, genügt, um einen schönen, silberweissen, harten, anhaftenden und gleichmässigen Ueberzug zu erzielen. Gleichzeitig wird die Lösung haltbarer, die Anoden lösen sich rasch und völlig und das specifische Gewicht der Flüssigkeit bleibt unverändert. Der Zusatz von Benzoësäure ist nicht ganz willkürlich, schwankt aber von 1—8 Grm. per Liter der Lösung nach deren Beschaffenheit. Uebrigens kann man die Benzoësäure durch eines ihrer Salze, z. B. durch ihr Nickelsalz, ersetzen und ebenso lässt sich ein solcher Zusatz auch für Lö-

sungen des Kobalts, Mangans und anderer Metalle mit Vortheil verwenden. Der Erfinder empfiehlt unter Anderem folgende Zusätze für ein Bad von  $4\frac{1}{2}$  Liter Inhalt:

	1.	
Nickelsulfat . . . . .	124	Grm.
Nickelcitrat . . . . .	93	»
Benzoësäure . . . . .	31	»
	2.	
Nickelchlorür . . . . .	62	»
Nickelcitrat . . . . .	62	»
Essigsaures Nickelsalz . . . . .	62	»
Nickelphosphat . . . . .	62	»
Benzoësäure . . . . .	31	»
	3.	
Nickelsulfat . . . . .	93	»
Nickelcitrat . . . . .	93	»
Benzoësaures Nickelsalz . . . . .	31	»
Benzoësäure . . . . .	8	»
	4.	
Essigsaures Nickelsalz . . . . .	93	»
Nickelphosphat . . . . .	31	»
Nickelcitrat . . . . .	93	»
Natron-Pyrophosphat . . . . .	62	»
Doppeltschwefligsaures Natron . . . . .	31	»
Ammoniak . . . . .	155	»

Da die Benzoësäure sich nur schwer in Wasser löst, erhitzt man zweckmässig die Nickelsalze in einem angemessenen Wasserquantum und fügt die Benzoësäure während des Kochens zu; sie löst sich dann vielleicht mit den Nickelsalzen als in reinem Wasser. —

Der Vortheil dieser Entdeckung, wenn sie sich bestätigt, würde darin bestehen, dass man nicht mehr an den Gebrauch gewisser chemisch reiner Salze gebunden ist. Vielmehr wird man zur Darstellung der essig-, citronen- und schwefelsauren Nickelsalze, des Nickelchlorürs etc., resp. zur Auflösung des Nickeloxyds die gewöhnlichen, im Handel vorkommenden und billigen Säuren verwenden, da der schädliche Einfluss der in diesen Salzen oder Säuren stets vorhandenen Unreinigkeiten durch die Benzoësäure ganz beseitigt wird; auf diese Weise erhält man ein gutes Vernickelungsbad zu bedeutend billigerem Preise. Es ist klar, dass sich diese Lösungen ebensowohl eignen für die Zwecke der Elektrotypie, bei welcher sich das Metall auf die durch einen schwachen Ueberzug von Graphit, Bronzestaub oder dergl. leitend gemachten Flächen absetzt. Der Niederschlag kann auch in ganz derselben Weise von der Fläche oder dem Metall abgelöst werden, sobald er die gewünschte Stärke erreicht hat. Enthalten die zu benutzenden Lösungen ammoniakalische oder alkalische Salze, so verhindert man zweckmässig durch Zusatz von Natron-Pyrophosphat oder -Bisulfit eine unvollkommene Zersetzung der Flüssigkeit. Schliesslich kann man noch die Benzoësäure ganz oder theilweise durch Salicyl-, Gallus- oder Pyrogallussäure ersetzen. —

Nach Weston in Newark macht ein Zusatz von Borsäure die verschiedenen Nickelsalze viel geeigneter zur elektrolytischen Abscheidung, als sonstige Stoffe, und verhindert namentlich die Bildung basischer Nickelverbindungen an der Kathode. Empfehlenswerth seien

namentlich 5 Theile Chlornickel und 2 Borsäure, oder 2 Nickel und 1 Borsäure. Beide Lösungen werden noch dadurch verbessert, dass man denselben Aetzkali, Aetznatron oder Aetzkalk zusetzt, so lange, wie sich der durch den Zusatz gebildete Niederschlag noch auflöst. Das aus diesen Lösungen niedergeschlagene Nickel ist in hohem Grade haftend, weich, biegsam und hämmerbar; so vernickelte Bleche sollen polirt, gestanzt und in die verschiedensten Formen gebracht werden können, ohne dass der Ueberzug darunter leidet.

J. E. Chaster bedient sich eines Doppelcitrates von Nickel und Ammonium und bedarf dadurch angeblich einen wesentlich schwächeren galvanischen Strom; gleichzeitig erzielt er durch eine Abänderung des Dauer-Elementes einen mehr gleichmässigen Strom. Drei solcher Elemente, welche Chaster in einem hölzernen Behälter zu einem tragbaren Vernickelungs-Apparat vereinigt, sollen einen vollkommen genügend starken Strom zum Zersetzen des obengenannten Doppel-salzes geben.

Nach Dr. Langbein sind alle Nickelbäder, welche Chlornickel, salpetersaures Nickeloxyd und Chlor-ammonium enthalten, ungeeignet zur Erzielung einer soliden, haltbaren, die Grundmetalle gegen atmosphärische Einflüsse schützenden Vernickelung, da dieselben, besonders bei Eisenvernickelung die Corrosion eher befördern als verhindern, selbst dann, wenn die Bäder schwach alkalisch abgestimmt sind. Das Rosten ist nicht etwa Schuld eines ungenügenden Auswaschens der vernickelten Gegenstände, da es selbst dann eintritt,

wenn dieselben acht Mal durch reines Wasser und schliesslich durch destillirtes heisses Wasser gezogen werden. — Der Salmiakzusatz beschleunigt allerdings die Bildung des Niederschlages, aber auf Kosten der Gleichmässigkeit und Dichtigkeit. Ein solcher forcirter Niederschlag entspricht nicht im Geringsten den Anforderungen, die man zu stellen berechtigt ist; er ist von gröberer Structur, deckt daher das Grundmetall nicht gleichmässig und, last not least, bewirkt der Salmiakzusatz, dass sich das Nickel in ungemein weichem Zuge ausscheidet, was ebensowenig wünschenswerth ist, da man für praktische Anwendungen häufig einem weicheren Grundmetall durch den härteren Nickel-niederschlag grössere Widerstandsfähigkeit geben will.

Ein ebenfalls in den Recepten häufig wiederkehrender starker Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak bewirkt nach demselben Autor, dass die Sachen im Bade selbst bei schwächerem Strome matt werden, »übernickeln«, wie der Praktiker sagt, ehe noch die Nickelschicht einigermassen genügende Stärke angenommen hat. — Das Weston'sche Borsäure-Nickelbad liefert leidliche Resultate, doch lässt die Gleichmässigkeit des Niederschlages viel zu wünschen übrig und speciell beim Arbeiten auf eine starke galvanische Nickelplattirung blättert er häufig ab; der Borsäurezusatz scheint die Sprödigkeit des Ueberzuges zu vermehren. — Ein aus Berlin zu theurem Preise in den Handel gebrachtes »amerikanisches« Nickelbad ist lediglich eine Salmiaklösung, die auf elektrolytischem Wege mit 1% Nickeloxydul geschwängert ist; es wird also alles Nickel den Anoden entnommen. — Andere im

Handel vorkommende fabelhaft billige Vernickelungssalze sind aus rohen Hüttenproducten hergestellt und haben sehr hohen Kupfergehalt, der eine schöne Vernickelung einfach unmöglich macht.

Am besten bewährt haben sich nach Dr. Langbein Bäder, welchen chemisch reines schwefelsaures Nickel zu Grunde liegt, mit Zusatz kleiner Mengen von Leitungspräparaten. Mit denselben lassen sich harte, in hohem Grade politurfähige, homogene Nickelschichten bis zur Dicke starken Schreibpapiers ohne jede Gefahr für Abblättern erzielen.

Um Eisen-, Zink- oder Weissbleche galvanisch zu vernickeln, werden dieselben nach Patent Nr. 19.720 von Ehregott Schröder in Leipzig gereinigt, auf galvanischem Wege  $\frac{1}{10}$  Mm. stark, ohne vorherige Kupferplattirung, direct vernickelt und dann unter einem Walzwerke auf die erforderliche Grösse und Stärke in mässig erwärmtem oder kaltem Zustand gebracht, indem sie mehrere Male durch die Walzen geführt werden, bis sie die gewünschte Stärke und eine glatte Oberfläche besitzen. Bei dem Weissblech wird je nach Bedürfniss die Walzung vor und auch nach der Vernickelung vorgenommen. —

Verstählen (Ueberziehen mit Eisen) wird bei Kupferdruckplatten angewendet, um mit denselben mehr Abzüge machen zu können, indem einerseits die Eisen-schicht widerstandsfähiger ist und andererseits leichter erneuert werden kann, wenn sie schadhaft geworden ist. Durch Einlegen der Platten in verdünnte Schwefelsäure wird der schadhafte Ueberzug von Eisen in wenig Secunden entfernt und dann frisch angebracht. Zum

Verstählen kann man sich eines Bades bedienen, welches aus Eisenchlorür, Chlorammonium besteht und dadurch bereitet wird, dass man in eine ziemlich concentrirte Chlorammonium-Lösung als Kathode und Anode Eisenplatten einhängt und den Strom so lange einwirken lässt (ca. 24 Stunden), bis die Flüssigkeit grünlich (an der Oberfläche röthlich) von Eisenoxyd geworden ist. Diese Flüssigkeit wird durch die Einwirkung des Lichtes zersetzt, daher keine Glasgefässe verwendet werden dürfen.

Zum galvanischen Vergolden und Versilbern bringt man die sorgfältig entfetteten und gereinigten Gegenstände in einer Cyankali-Lösung des betreffenden Metalles in Verbindung mit dem negativen Pole der Batterie (man braucht neuerdings hauptsächlich Smee's Elemente), während als positive Elektrode eine Gold-, resp. Silberplatte eingehängt ist, welche sich nach und nach auflöst und den Metallgehalt des Bades constant erhält. Nach Kick sollen 200—300 Grm. Gold auf 1 Kgr. Cyankalium und 20 Ltr. Wasser kommen; ein Zusatz von Aetzkali soll gute Dienste leisten.

Crookes empfiehlt als Goldlösung: 1000 Grm. Cyankalium werden gelöst in 1 Ltr. destillirtem Wasser und 7 Grm. sehr feines Gold in Königswasser, dann im Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, in destillirtem Wasser gelöst und noch etwas Cyankalium zugefügt. Oder man löst das beim Eindampfen erhaltene Goldsalz in destillirtem Wasser, fällt die Lösung vorsichtig mit schwefelsaurem Eisenoxydul, sammelt das feinzertheilte Gold auf einem Filter, wäscht es mit destillirtem Wasser aus und löst es endlich in Cyan-

kalium. — Auf elektrolytischem Wege stellt man Goldbäder her, indem man als Kathode und Anode Goldblech einhängt, die Zersetzungszelle mit Cyankalium-Lösung füllt und den galvanischen Strom durch ein, zwei Tage wirken lässt, bis hinlänglich Gold aufgelöst wurde.

Decorative Ueberzüge mit grünem und rothem Golde erhält man nach Bouilhet, wenn man dem Goldbade Silber, bzw. Kupfer beimischt. Dabei erwähnt er, dass es sehr schwierig sei, die Zusammensetzung dieser Bäder so voraus zu bestimmen, dass man einen Ueberzug von der gewünschten Farbe mit Sicherheit erwarten dürfe. Durch ein gewöhnliches braunes Goldbad, welches auf 1 Ltr. 5—6 Grm. Gold enthält, lässt man einen elektrischen Strom hindurchgehen, wobei man als positive Elektrode eine Platte aus reinem Silber anwendet. Sobald das am negativen Pole sich niederschlagende Metall die gewünschte grüne Farbe angenommen hat, wird der Strom unterbrochen, die Silber-Elektrode wird durch eine solche aus grünem Golde ersetzt, und nun kann das Bad weiter zum Vergolden angewendet werden. Um rothes Gold als Niederschlag zu erhalten, verfährt man in ganz gleicher Weise, mit dem einzigen Unterschiede, dass man an Stelle des Silbers Kupfer anwendet.

Untersucht man die Zusammensetzung der so erhaltenen Bäder und der Niederschläge chemisch, so findet man das überraschende Ergebniss, dass das Verhältniss der Bestandtheile in dem Bade das Umgekehrte von dem der Bestandtheile im Niederschlage ist. So ist das grüne Stanzengold aus  $\frac{2}{3}$  Gold und  $\frac{1}{3}$

Silber zusammengesetzt und das Bad, woraus es niedergeschlagen wird, aus  $\frac{1}{3}$  Gold und  $\frac{2}{3}$  Silber.

Silberlösung stellt man durch Auflösen eines gut ausgewaschenen Niederschlages von Chlorsilber in Cyankalium oder von salpetersaurem Silberoxyd in Cyankalium-Lösung her, welche nachträglich mit dem gleichen Quantum destillirten Wassers verdünnt wird. Hierbei kommen circa 200 Grm. Silber auf 1 Kgr. Cyan-kalium und 10—14 Ltr. Wasser.

Kupfer, Bronze, Messing, Eisen und Stahl kann direct versilbert werden, aber polirter Stahl, Zinn und Zink müssen zuerst mit einem dünnen Ueberzug von Kupfer versehen werden.

Bei Alpacca oder Argentan empfiehlt Kick, die zu versilbernden Gegenstände unmittelbar vor dem Einhängen in die Zersetzungszelle in eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu tauchen.

Die Dicke des Silberniederschlages geht von  $\frac{1}{10}$  bis zu  $\frac{1}{450}$  oder selbst bis zu  $\frac{1}{1000}$  Mm. herunter, entsprechend einem Gewichte von 1:24 Grm. Silber pro Qu.-Mtr. Fläche. Zuweilen werden Versilberungen noch mit einem feinen Hauch von Palladium überzogen, um dieselben vor Zerstörung durch schwefelige Dämpfe zu schützen.

Welche Bedeutung die Silber-Galvanoplastik in letzterer Zeit gewonnen hat, geht am besten aus einigen Mittheilungen von Henri Bouilhet, in »La lumière électrique« hervor:

Eine einzige Fabrik, nämlich die von Christofle, schlägt jährlich mehr als 6000 Kgr. Silber galvanisch nieder; seit dem Jahre 1842 hat sie 169.000 Kgr. Silber

verarbeitet. Die Dicke des galvanischen Silberüberzuges ist im Mittel eine solche, bei welcher auf den Quadrat-Centimeter 3 Grm. kommen. Die gesammte von dieser einzigen Fabrik seit ihrem Bestehen mit Silber überzogene Fläche berechnet sich darnach auf mehr als 56 Hktr. Bouilhet schätzt die jährlich zur galvanischen Versilberung verbrauchte Silbermenge für Paris auf 25.000 und für Europa und Amerika auf etwa 125.000 Kgr., welches Quantum einen Werth von etwa 20 Millionen Mk. repräsentirt.

Seit 1871 benutzt Christofle eine Gramme-Maschine, welche bei 300 Touren pro Minute stündlich 600 Gr. Silber in vier in parallele Zweigleitungen geschalteten Bädern niederschlägt. Durch Anwendung der Gramme-Maschinen sind auch die Herstellungskosten galvanischer Ueberzüge sehr herabgegangen. Bei Anwendung einer galvanischen Batterie betragen nämlich die Kosten des Stromes, der zum Niederschlagen von 1 Kgr. Silber erforderlich war, 3·87 Frs., bei der Gramme-Maschine betragen sie, wenn man die Verzinsung und Amortisation des Anlagecapitals in Rechnung zieht, nur 94 Cent. pro 1 Kgr. Silber.

Eine andere bedeutende Fabrik ist die Württembergische Metallwaarenfabrik in Geislingen, welche in ihrer Versilberungsabtheilung über 60 Personen beschäftigt, mit 12 grossen Bädern und 7 dynamoelektrischen Maschinen arbeitet.

Sehr feste Silberüberzüge auf Metallwaaren stellt Krupp (Wien) her, indem er dieselben, insbesondere Essbestecke, aus Neusilber-Legirungen auf galvanischem Wege mit Nickel überzieht, sodann in eine Kupferlösung,

wie sie zum galvanischen Verkupfern geeignet ist, ein-taucht und dann galvanisch versilbert.

Ein Verfahren zur Versilberung von Gegenständen aus Bessemer-Metall besteht nach C. Sartori in folgendem. Die Gegenstände werden zuerst in einer heissen Lauge von allen Fetttheilen gereinigt, mit verdünnter Salzsäure etwas wenig angebeizt und mit feinem Sande gescheuert. Dann tropft man von einer Quecksilber Lösung in Salpetersäure so lange in schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser, bis ein gereinigter Kupferstreifen darin eingetaucht, sich weiss überzieht; da sich aber Eisen nicht so wie andere Metalle durch blosses Eintauchen verquickt, so wird selbes, mit dem Zinkpole eines Bunsen-Elementes verbunden, in die Quecksilber-Lösung untergetaucht und ein Platinstreifen oder auch ein Streifen Gaskohle mit der Kohlen-Elektrode des Elementes verbunden als Anode verwendet. In sehr kurzer Zeit ist das Bessemer-Metall mit Quecksilber überzogen, wird sodann herausgenommen, gut gewaschen und in einer Silberlösung versilbert; nach dem Herausnehmen aus dem Silberbadè wird der Gegenstand abgewaschen, in einem gut ziehenden Kamin auf Kohlenfeuer so weit erhitzt, bis der versilberte Gegenstand, mit nassen Fingern berührt, vernehmbar zischt, sodann lässt man ihn von selbst abkühlen, kratzt ihn gut mit der Kratzbürste ab und polirt ihn nöthigenfalls.

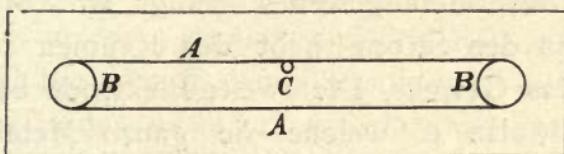
Wenn man Silber sparen will, wird die Bessemer-Metallwaare zuerst mit chemisch reinem Zinn überzogen, und zwar wird ein Gewichtstheil Cremor tartari in acht Gewichtstheile siedendes Wasser gerührt und eine oder mehrere Zinn-Anoden mit dem Kohlepole

eines Bunsen-Elementes verbunden; auf den Zinkpol hängt man ein abgebeiztes Kupferstück und lässt die Batterie so lange wirken, bis sich auf dem Kupfer genügend Zinn absetzt. Sodann ersetzt man den Kupferstreifen durch die Bessemer-Waare und versilbert schliesslich die jetzt mit chemisch reinem Zinn überzogene Waare mit Silber, mittelst abwechselnd eingehängter Streifen Alpacca; als Anode kann der Silberniederschlag etwas mit diesem Metall legirt werden. Besonders hervorzuheben ist, dass dieses Fabrikat bedeutend billiger hergestellt werden kann, als die von Messing, Neusilber etc. erzeugten versilberten Waaren.

Für Silber-Galvanoplastik empfiehlt Kalmar in Wien folgendes Verfahren. Man löse in chemisch reiner Salpetersäure Feinsilber auf, lasse es abdampfen und schmelzen; das so gewonnene salpetersaure Silber wird in reinem Wasser aufgelöst und mit Blausäure niedergeschlagen, und zwar giesse man so lange vom genannten Producte dazu, bis sich durch weiteres Hinzuschütten kein käsiger oder überhaupt trüber Niederschlag bildet, man gebe jedoch beim Manipuliren mit Blausäure sehr acht, dass man die Dämpfe davon nicht einathme, und arbeite damit nur unter einem Ventilations-Schlauch, welcher sehr guten Zug hat. Der auf oben erwähnte Weise gewonnene Niederschlag wird gewaschen und dann so viel Cyankalium dazu gegeben, bis er vollkommen gelöst ist; man nehme die Lösung möglichst concentrirt, gebrauche Silber-Anoden und graphitire die Kautschukform statt mit gewöhnlichem, mit silberhaltigem Graphit, welch' letzterer wegen seiner grösseren Leistungsfähigkeit bei weitem vorzuziehen ist.

Dr. Ed. Ebermayer in Nürnberg hat kürzlich einen Apparat zum galvanischen Vergolden von Silberdrähten und Gespinnsten construirt und auf der 1882er Nürnberger Ausstellung gezeigt. Der auf Spulen befindliche Silberdraht (resp. auch zwei Stränge gleichzeitig) wird über eine Messingrolle, die mit dem Zinkpole der Batterie in Verbindung steht, in die Vergoldungsflüssigkeit (15 Gr. Goldchlorid, 100 Gr. Cyankalium, 11 Ltr. Wasser), welche sich in einer 24 Cm. langen Porzellanwanne befindet, durch leicht bewegliche Hartgummi-Röllchen niedergehalten, resp. eingetaucht. Mit

Fig. 43.



Platindrähten, an welchen sich Platin- oder Goldbleche als Anoden befinden, wird der vom Kohlepole ausgehende Strom in die Vergoldungsflüssigkeiten eingeleitet. Der Draht passirt nach der Vergoldung ein Cyankalumbad und dann ein reinigendes Wasserbad, worauf er zwischen mit *Zeug* bezogenen Rollen getrocknet wird, um endlich auf Spulen als vergoldeter Draht aufgewickelt zu werden.

Um Metallgewebe galvanisch mit Nickel, Kupfer, Silber zu überziehen, hat Irene Lang, in Firma Louis Lang & Sohn in Schlettstadt, Elsass, folgendes Verfahren patentiren lassen. Die Metallgewebe (Metalltuch) werden zu einem endlosen Bande zusammenge näht und dies Band wird durch zwei Walzen *BB* (Fig. 43)

straff ausgespannt. Letztere sind mit einer die Elektricität nicht leitenden Masse überzogen und an einem Rahmen so gelagert, dass sie sich drehen und zur Anspannung der Gewebebänder von verschiedenen Längen gegen einander verschoben werden können. Die Lagerung der Walzen gegen den Rahmen ist ebenfalls isolirt, ebenso letzterer gegen die eine Elektrode, welche aus einer Platte oder aus einem Gewebe, das parallel zum ausgespannten Metallband befestigt ist, besteht. Durch Niederlassen des Rahmens senkt man nun sowohl das Metallgewebe, als auch Walzen und Elektrode in eine elektrolytische Flüssigkeit so lange ein, bis die Ver-nickelung des Metallgewebes erfolgt ist. Man unter-bricht dann den Strom, hebt den Rahmen hoch und entfernt das Gewebe. Die zweite Elektrode besteht aus der Metallwalze *C*, welche die ganze Metallgewebe-breite berührt und die Vertheilung der Elektricität besorgt. Diese Walze ist in ähnlicher Weise gegen den Rahmen gelagert, wie die Walzen *B*; sie rotirt bei der Fortbewegung des Siebes.

Schliesslich seien noch einige interessante neuere Anwendungen der Galvanoplastik erwähnt. J. P. Kayser Sohn in Crefeld führen seit Kurzem eigenthümliche Verzierungen von Metallgegenständen nach einem von O. v. Corvin-Wierbitzky in Leipzig angegebenen Verfahren aus. Um beispielsweise einen Teller mit Corviniello — die Arbeiten werden Corviniello-Artikel genannt — herzustellen, wird auf die polirte Rückseite des Modells, das am besten von Metall ist, die Zeich-nung oder das Muster tracirt, welches durch die ein-zulegenden Stücke gebildet werden soll. Das Material,

welches zum Einlegen verwendet wird, ist ausser Metall, Perlmutt von verschiedenen Farben, Jet und Bernstein und vorzugsweise auch florentinisches Mosaik. Den einzulegenden Stücken wird mittelst der Laubsäge oder durch Feilen, Schleifen, Schneiden, Stanzen u. s. w. diejenige Form gegeben, die der Stelle entspricht, welche sie in den Zeichnungen einnehmen sollen: ihre rechte Seite muss in der Regel flach sein. Die in entsprechende Gestalt gebrachten Stücke werden mit ihrer rechten Seite provisorisch auf die polirte Rückseite des Modells an den Stellen, welche sie in der Zeichnung einnehmen sollen, aufgeklebt. Das so vorbereitete Modell wird auf die in der Galvanoplastik gebräuchliche Art präparirt und auf dessen Rückseite irgend welches Metall niedergeschlagen, welches sich aus Salzaufösungen vermittelst galvanischer Batterien abscheiden lässt. Dieser Niederschlag bedeckt die ganze Rückseite des Tellers und umhüllt in allergenauester Weise die aufgeklebten Stücke und deren Rückseite, wenn man dieselben nicht etwa durch Bestreichen mit Firniss oder Wachs absichtlich isolirt. Hat der Metallniederschlag die gewünschte Stärke erreicht, so löst man ihn vom Modelle, was ohne Schwierigkeit geschehen kann, da der zum Aufkleben verwendete Firniss leicht loslässt. Auf diese Weise erhält man einen Teller, dessen rechte Seite polirt ist und auf welchem die aufgeklebten Stücke so genau und eben eingelegt erscheinen, wie es die geschickteste Hand nicht auszuführen vermag. Diese Oberfläche kann nun nach Belieben durch Gravirungen, durch Schwärzen, Versilbern oder Vergolden weiter verziert

werden. Auf ganz dieselbe Weise lassen sich Tischplatten oder Felder zur Verzierung von Möbeln und viele ähnliche Gegenstände anfertigen, und zwar zu verhältnissmässig ausserordentlich billigen Preisen.

Die Ausführung von *decorativen Zeichnungen* in Silber oder Gold erfolgt, indem man dieselben auf dem zu überziehenden metallischen Körper mit Bleiweiss aufträgt. Darauf überzieht man den übrigen Theil der Oberfläche mit einem Firniss, welcher weder in Säuren noch in Alkalien angegriffen wird, und bringt das Ganze so vorbereitet in ein Bad von sehr verdünnter Salpetersäure, und zwar als positiven Pol einer Batterie, deren Strom durch das Bad geleitet wird. Dadurch wird das Bleisalz aufgelöst und das Metall an diesen Stellen angegriffen. Ist die Einwirkung der Säure genügend vorgeschritten, so hebt man den Gegenstand heraus, spült ihn ab und bringt ihn sogleich als negative Elektrode in ein sehr schwaches galvanisches Silber- bzw. Goldbad. Dort bildet sich nun ein Niederschlag des betreffenden Edelmetalles, der in den durch Einwirkung der Säure entstandenen Vertiefungen sehr fest haftet. Sind diese Vertiefungen ausgefüllt, so wird das Verfahren unterbrochen, der Firniss entfernt und der Gegenstand einem Poliren mit der Hand unterworfen, welches zum Zweck hat, den meist etwas erhabenen Niederschlag mit der Oberfläche des Gegenstandes abzulegen. Soll ein Gegenstand in mehrmaliger Wiederholung ausgeführt werden, so benutzt man diese Methode zur Herstellung eines Modelles und stellt dann mit Hilfe der galvanoplastischen Methoden den Gegenstand mit den vertieften Zeichnungen her.

Das Decoriren geschieht wie oben beschrieben.

Christiani hat kürzlich der physikalischen Gesellschaft in Berlin eine Reihe von Mustern organischer Körper vorgelegt, welche durch ein neues galvanoplastisches Verfahren mit einer dünnen Metallschicht überzogen waren. Ein Maulbeerblatt, ein Apfel, ein Schmetterling, eine Schnecke, ein Kaninchengehirn, eine Rosenknospe mit einer zarten Silberhaut bedeckt (auch mit Gold oder Kupfer), zeigen in getreuer Copie auch die kleinsten Details ihrer ursprünglichen Formen.

Solche galvanoplastisch zu überziehende Gegenstände werden zuerst in eine alkoholische Lösung von Silbernitrat gebracht, dann getrocknet und mit Schwefel- und Phosphorwasserstoff behandelt. Auf diese Weise zu ausgezeichneten Elektricitätsleitern geworden, werden die Gegenstände in ein gewöhnliches galvanisches Bad gebracht, und bedecken sich fast momentan mit einer Metallschicht.

Dr. Matti in Cremona hat schon früher Organismen galvanoplastisch überzogen, und das anatomische Museum in Neapel besitzt noch die oberen Körpertheile eines Kindes, welches vor 5 Jahren mit einer Kupferhaut überzogen wurde und sich infolge dessen gut erhalten hat. Auch wurde auf dem 1878er medicinschen Congress in Turin eine Anzahl ähnlich hergestellter anatomischer Präparate ausgestellt.

Das Justiren von Münzplättchen durch den elektrischen Strom wurde zuerst von Chandler-Roberts im Jahre 1870 vorgeschlagen; derselbe rieth, nach Mittheilungen von Ernst in der »Oesterr. Zeitschr. f. B.-u. H.-Wesen«, die übergewichtigen Münzplättchen

in Rollen übereinander gestellt, an ihrem Umfang der Wirkung eines angemessenen Lösungsmittels bei Anwendung einer Batterie auszusetzen. Die Plättchen sollten zuerst nach ihrem Gewicht in Classen von unter einander möglichst gleich schweren Stücken gesichtet und diese darin abgesondert der erwähnten Behandlung unterworfen werden. Dem entsprechend werden jetzt in den grossen Münzstätten zu Calcutta und Bombay die Münzplättchen in einem mit Cyankalium gefüllten Holzgefäß so nebeneinander aufgestellt, dass sie sich stellenweise berühren. Zur Erzeugung des Stromes dient eine Siemens'sche dynamo-elektrische Maschine. — Roberts hat nun dieselbe Methode zur Richtigstellung zu leichter Münzplatten empfohlen, welche bisher sämmtlich dem Tiegel übergeben und wieder eingeschmolzen werden mussten. — Wohl hat schon Dienik 1859 vorgeschlagen, den zu leichten Münzplättchen das fehlende Metall auf galvanischem Wege zuzuführen, doch ist dies Verfahren nirgends zur Anwendung gekommen. In den indischen Münzen wird nun auf solche Platten genau das fehlende Metall in ähnlicher Weise niedergeschlagen, und werden dieselben auf diesem Wege auf das gesetzliche Gewicht gebracht, indem von den zu schweren Platten sofort auf die zu leichten übertragen wird. Zu diesem Zwecke werden 2 Apparate ähnlicher Art übereinandergestellt, jedoch so, dass sich die Silberplatten derselben nicht berühren. Der obere Apparat, dessen Silberplatte durch den Leitungsdraht mit dem positiven Pole des Elektricitäts-Erregers verbunden ist, enthält die zu schweren Münzplatten, der untere, dessen Silberplatte

mit dem negativen Pol verbunden ist, die zu leichten Platten. Beide werden in ein Gefäss mit concentrirter Cyankalium-Lösung gestellt. Am positiven Pole gehen die Metalle als Doppelcyan-Verbindungen in Lösung, während sie sich am negativen bei genügender Stromstärke (bei zu schwachem Strom wird ein Metall nach dem anderen ausgeschieden) wieder niederschlagen.

## IX.

### Elektrometallurgie.

Die erste Anregung zur Gewinnung von Reinmetallen aus Erzen und Lösungen wurde im Jahre 1835 von Becquerel gegeben. Er chlorirte und sulfatisirte zunächst die Erze und brachte in die geklärten Laugen Ketten, welche aus Zink, Eisen oder Blei, in Verbindung mit Kupfer oder ausgeglühter Kohle bestanden. Die Platten des nicht oxydirbaren Metalles oder die nicht metallischen leitenden Substanzen wurden in der silberhaltigen Lösung in unmittelbare Verbindung gesetzt, das oxydirbare Metall dagegen kam in poröse Diaphragmen aus Segeltuch oder ungegerbter Thierhaut, welche mit Salzwasser gefüllt waren, in die Erzlösung tauchten und alsdann in metallische Verbindung mit den ersteren gesetzt wurden.

Nachdem der ungelöst gebliebene Rückstand des Erzes sich abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit in andere

Behälter abgelassen, in denen die oben erwähnten Elemente sich befanden. Auf diese Weise wurden 20.000 Kgr. Erze, welche aus Mexiko, Peru, Chili, Sibirien, Freiberg, Markirchen und von verschiedenen Orten Frankreichs nach Paris gesendet worden waren, mit Erfolg zu Gute gebracht.

Durch Verbindung mehrerer solcher Elemente zu einer Batterie konnte die zur Reduction der Metalle erforderliche Zeit abgekürzt werden. In seinem »Traité d'Electricité et de Magnetisme« S. 18 ist die Beschreibung einer Silberhütte mitgetheilt, in welcher es möglich war, 900 Kbmtr. der das Chlorsilber in Lösung enthaltenden gesättigten Kochsalzlösung auf einmal zu behandeln, so dass binnen 24 Stunden 500 Kgr. Silber gewonnen werden konnten. Die Erfahrung hat gezeigt, dass sich auch kupfer- und bleihaltige Silbererze auf elektrochemischem Wege ohne Schwierigkeit zu Gute machen lassen, sobald das Seesalz zu billigem Preise zu beziehen und genug Holz zum Abrösten der Erze vorhanden ist, falls die Chloration auf nassem Wege nicht ausgeführt werden kann.

Im Jahre 1838 hatte Becquerel bereits ein anderes Verfahren in Vorschlag gebracht, welchem nachstehendes Princip zu Grunde liegt. Zunächst werden die Erze einer vorbereitenden Behandlung »mittelst verschiedener Processe« unterworfen, welche von ihrer Beschaffenheit und den im Lande verfügbaren chemischen Producten abhängen; hierauf leitet man in die auf geeignete Weise vorbereitete und mit Kochsalzlösung durchfeuchtete Erzmasse einen elektrischen Strom, durch welchen das Silber dem betreffenden (aus nicht

oxydirbaren Körpern bestehenden) Pole zugeführt und so in Form von Pulver, von Krystallen oder von Blättchen erhalten wird. Seit 1840 hatte dieses Verfahren keine praktische Anwendung gefunden; erst 1868 zog es, wie aus mehreren im »Courrier de San-Francisco« erschienenen Artikeln hervorgeht, die öffentliche Aufmerksamkeit in Californien auf sich. Die Batterie wird dort nach Holz und Pioche mit dem Erze selbst, wahrscheinlich nachdem dasselbe mit Chlornatrium-Lösung durchfeuchtet worden, in Verbindung gebracht; das Erz wird vorher in feines Mehl verwandelt und mit Substanzen versetzt, durch welche es zersetzt wird. Nachdem Platten von amalgamirtem Kupfer und zweifelsohne auch Platten von einem oxydirbaren Metalle in das teigartige Gemenge eingesenkt und nachdem die ersteren mit dem negativen und die letzteren mit dem positiven Pole der Batterie verbunden worden sind, wird diese Masse in eine continuirliche Drehbewegung versetzt, worauf das Silbersalz unter dem Einfluss der Batterie und des amalgamirten Kupfers durch den Strom zersetzt wird.

Mittelst dieses Verfahrens sollen 80—87 Percent von dem Silbergehalte der Erze ausgebracht werden.

Im Jahre 1867 veröffentlichte Patera eine Methode der Cementation von Kupfer aus den Schmöllnitzer Cement-Wässern, welche darin besteht, dass er Zellen aus Thon oder Tannenholz mit Schmiedeeisenbrocken (oder Platten) füllt und diese mit der aus Coaksstückchen bestehenden Kathode in Verbindung setzt. Zur Erregung der Thätigkeit an der Anode dient eine mässig starke Kochsalzlösung. Das Kupfer setzt sich an den Coaksstückchen ab.

Elkington will nach der »Ztschr. d. Ver. dtscher Ing.« 1871, S. 463, aus Kupfersteinen das Kupfer elektrolytisch auf andere Platten niederschlagen, während die fremden Metalle zu Boden fallen. Der Process soll besonders bei silberhaltigem Kupfer dadurch vortheilhaft sein, dass er eine bequeme und billige Gewinnung auch sehr geringen Silbergehaltes ermöglicht. Er schmilzt Erz wie beim gewöhnlichen Processe und erhält einen Regulus, welchen man in Platten von 660 Mm.  $\times$  200 Mm.  $\times$  25 Mm. giesst. Ein Ende der Platte wird mit einer T-Schiene von geschmiedetem Kupfer verbunden, welche dazu dient, sie aus der Form zu heben, und zwar werden diese geschmiedeten Kupferschienen während des Gießens der Platten in die Form gehalten.

Die Platten werden in den Auflösungsraum gebracht, dessen Fussbodenritzen sorgfältig mit Plättchen überdeckt sind, und welcher eine starke Thonschicht enthält, die den Fussboden undurchdringlich macht. Letztere hat eine Böschung von 42 Mm. auf das Meter, und ist mit Längsrinnen versehen, welche dazu dienen, feuerfeste (?) Gefäße aufzunehmen, die durch Keile (Winkel) in gleichem Niveau erhalten werden. Diese Gefäße communiciren mit einander durch Guttapercharöhren, welche in jedem derselben 10 Cm. vom Boden münden. In denselben befindet sich eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zu der man das Kupfervitriol des Handels oder auch eine Lösung nehmen kann, die man sich aus reichen Schlacken selbst darstellt. Wenn nöthig, erschwert man die Circulation der Flüssigkeit zwischen den Gefäßen dadurch, dass man die Kautschukröhren, welche die Communication bilden,

mittelst Klemmen etwas zusammendrückt. Die Rohkupferplatten werden mit ihren T-Balken in die Gefässen gehängt und lösen sich darin auf. Das aufgelöste Kupfer wird auf Platten von reinem Kupfer gebracht. Es wird jedoch hier der elektrische Strom, statt durch eine galvanische Säule, durch die Thätigkeit verschiedener elektromagnetischer Maschinen hervorgebracht.

Die Kupferplatten werden mit Ausnahme der -Schienen vollständig aufgelöst; die letzteren werden durch einen Wachsüberzug verwahrt, so dass sie wieder benutzt werden können. Die Platten, auf welche niedergeschlagen wird, bestehen aus fast reinem Kupfer; eine jede derselben communicirt durch einen Metalldraht mit der aufzulösenden Platte in dem Nachbargefässe. Das niedergeschlagene Kupfer kann unmittelbar zum Auswalzen oder Strecken (?), oder es kann zum Guss verkauft werden.

Da die Kupfervitriol-Lösung nach und nach schwächer wird und Eisenvitriol aufnimmt, so muss sie von Zeit zu Zeit gänzlich erneuert werden.

Keith gewinnt Kupfer aus den Mutterlaugen der Kupfervitriolfabriken (mit etwa  $4\frac{1}{2}\%$  Kupfer, Silber, Nickel, Zinn, Zink, Antimon und Eisen) folgendermassen. Er bringt in porösen Thonzellen Eisen in eine nicht ganz gesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisen und setzt dieselben nebst Inhalt in grössere Gefässer, welche die Kupferlösung und ein Kupferblech enthalten. Eisen und Kupferblech werden durch Leitungsdrähte verbunden. Die Eisenlösung ist von Zeit zu Zeit zu entfernen, resp. mit Wasser zu verdünnen. Keith schätzt die Kosten des Verfahrens von 0.5 Kgr. Kupfer zu 1 Cent, wenn

1 Tonne Abfalleisen mit 20 Dollars gesetzt wird. Nach späteren Angaben ist der Effect von 1 Pfdkr. zum Betriebe einer geeignet construirten dynamoelektrischen Maschine verwendet, 569 Kgr. Kupferniederschlag in 24 Stunden, doch soll sich dieser Effect auf rund 1020 Kgr. Kupfer in 24 Stunden erhöhen lassen.

Auch soll auf einer Hütte bei Swansea die elektrolytische Abscheidung allein und für die Trennung von Gold und Silber, nach Keith's Vorschlägen, in grossem Masse ausgeübt werden. Mit einer Maschine (es ist aber von mehreren die Rede) sollen täglich 3 Tonnen Kupfer ausgefällt werden. Der Kraftbedarf ist nicht angegeben.

Die Schwierigkeiten, welche bisher dem Keith'schen Entsilberungsprocess noch entgegenstanden, will Morton nach »Engineering and Mining Journal« (1882, Bd. 33, S. 292) dadurch vermeiden, dass er die zu entsilbernden Bleiplatten in eine 130 Gr. essigsäures Natrium und circa 20 Gr. schwefelsäures Blei per Liter enthaltende Flüssigkeit tauchen lässt, und, indem er derselben durch eine Pumpe fortwährende Bewegung ertheilt, die Polarisation zwischen den Bleipolen von  $\frac{1}{10}$  auf  $\frac{1}{30}$  Volt verringert. Eine dreipferdige Maschine soll in 4 Zersetzungsgefässen 1500 Kgr. Werkblei per Woche zersetzen.

Nach Dr. Hampe ist das im Keith'schen Verfahren auf der Kathode niedergeschlagene Blei nicht ganz rein, enthält vielmehr einen gewissen Procentsatz Wismuth. Aus einer Lösung von 6 Ltr. essigsäurem Blei mit einem Metallgehalte von 77.92 Gr. per 1 Ltr. und angesäuert mit 4% Essig, wurde mit Elektroden von 13.000 Qu.-Mm. folgende Zerlegung erzielt:

Rohmetall	Bestandtheile	Bleiniederschlag	Silberhaltiger Rückstand
98.79767	Blei	99.99297	23.97
0.00376	Wismuth	0.00305	11.20
0.37108	Kupfer	0.00060	14.44
0.55641	Antimon	0.00099	29.70
0.25400	Silber	—	18.435
0.00575	Zinn	0.00041	Spur
0.00730	Nickel	—	0.090
0.00271	Zink	0.00198	1.80
0.00132	Schwefel	—	—
100.00000		100.00000	99.635

Cobley will für elektrolytische Abscheidung geeignete Lösungen aus Kupfererzen auf folgende Weise darstellen. — Wenn die Erze, wie z. B. kupferhaltige Pyrite, hauptsächlich Sulfide enthalten, so werden dieselben sorgfältig geröstet oder calcinirt, um den Schwefel zum Theil zu entfernen und das Sulfid in lösliches Sulfat überzuführen. Die Masse wird dann in Auslaugefässen durch Dampf, Dampf und Wasser oder Lauge ausgelaugt, nachdem das etwa beim Rösten gebildete Oxyd durch Zusatz von Schwefelsäure in Sulfat übergeführt worden ist. Man kann die so erhaltene Lauge wiederholt, um sie zu concentriren, zum Auslaugen des Erzes benützen. Eisen und andere Unreinigkeiten werden aus der kalten Lösung durch Zufügung von gepulvertem Kalkstein, Magnesit oder Dolomit entfernt, oder man dampft die Lösung bis zu einer teigigen Consistenz ein, um nicht das Sulfat des Kupfers zu zersetzen, jedoch die Eisensalze in unlösliche Verbindungen überzuführen. Die hieraus erhaltene Lösung ist zu elektrolytischen

Zwecken brauchbar, jedoch sättigt man dieselbe zweckmässig mit Kupferoxyd oder -Carbonat, damit während des Processes die Lösung stets von gleicher Stärke bleibt. Um Polarisation während der Abscheidung zu vermeiden, führt man Dämpfe von schwefeliger Säure, wie sie bei dem Rösten der Erze erhalten werden, in die Lösung ein. Als elektrische Strom-Erzeuger werden vorzugsweise dynamoelektrische Maschinen verwendet.

Wie wir schon im 4. Capitel sahen, hat die renommirte Firma Siemens & Halske in Berlin sich ganz speciell mit der hüttenmännischen Gewinnung von Kupfer beschäftigt, und dieselbe auch schon auf verschiedenen grösseren Etablissements eingeführt. Sie giebt darüber folgende Notizen:

»Der einfachste Fall der Reingewinnung von Metallen im Grossen, in der Hüttenindustrie, ist die elektrische Reinigung von Kupfer, welches den Raffinirofen passirt hat, höchstens 2% Unreinigkeiten enthält und sich in Platten giessen lässt. Für diesen Fall passen die Dynamo-Maschinen  $C_1$  und  $C_2$ , von denen die erste 6 Ctr., die zweite 3 Ctr. Reinkupfer in 24 Stunden, in 12 hintereinander geschalteten Bädern liefert; der Arbeitsverbrauch beträgt bei  $C_1$  ca. 10, bei  $C_2$  ca. 5 Pferdekräfte. Die Elektroden-Oberfläche in jedem Bade muss ca. 30 Qu.-Mtr. betragen (z. B. 30 Platten Rohkupfer von  $0.5 \times 1$  Mtr. und ebenso viel Reinkupferplatten), der Querschnitt der Leitungen ca. 20 Qu.-Cm. Diese Maschinen können auch so bewickelt und geschaltet werden, dass ein Umschlagen des Magnetismus nicht möglich ist. Für jede Art von Metallniederschlag durch den elektrischen Strom, ja sogar für jeden elektro-

chemischen Process im Allgemeinen lassen sich Maschinen construiren, welche die betreffende Zersetzung in grösserem Massstabe bewirken.«

»Bedeutend grössere Maschinen als  $C_1$  zu construiren, ist aus verschiedenen Gründen unvortheilhaft; wenn Maschinen dieser Grösse nicht genügen, ist es zweckmässiger, mehrere solche Maschinen zu verwenden, und jeder Maschine einen eigenen Betrieb anzuweisen. Enthält das zu reinigende Rohmetall viel mehr fremde Bestandtheile, als z. B. raffinirtes Kupfer (siehe oben), so muss für eine bestimmte Niederschlagsmenge um so mehr Arbeitskraft aufgewendet werden, je unreiner das Rohmaterial ist. Am meisten Arbeitskraft ist nöthig, wenn das Metall nicht aus unreinem Metall, sondern aus einer Lösung ausgeschieden werden soll; in diesem Falle müssen als Kathoden Kohle, Platin, Blei oder andere, schwer oxydirbare Stoffe verwendet werden, an welchen alsdann Gasentwickelung stattfindet.«

»Um in solchen Fällen zu beurtheilen, ob die Anlage eines grösseren elektrischen Betriebes anzurathen ist oder nicht, müssen von Messungen begleitete Vorversuche angestellt werden. Diese werden am besten mittelst sogenannter amerikanischer Elemente oder einer Magnetmaschine ( $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ) und des Torsions-Galvanometers ausgeführt, nach specieller Anweisung; aus solchen Vorversuchen kann sowohl auf die Rentabilität des Betriebes, als auf die für den speziellen Fall am besten passende Construction der Maschine geschlossen werden.«

In dem kgl. Hüttenwerk zu Oker sind augenblicklich drei grosse Maschinen in unausgesetztem Betriebe

(Tag und Nacht), eine derselben seit über zwei Jahren, und zwei weitere kommen demnächst zur Aufstellung. Jede derselben liefert den Strom für 10—12 grosse Niederschlagszellen; in jeder Zelle wird in 24 Stunden  $\frac{1}{2}$  Ctr. Kupfer niedergeschlagen, im ganzen liefert also eine Maschine 5—6 Ctr. täglich bei Verbrauch von 8—10 Pferdekräften. Der innere Widerstand der Maschine beträgt 0.00070 S.E., die elektromotorische Kraft ca. 3 Daniell. Diese Angaben gelten für ein Rohkupfer, das nicht über  $\frac{1}{2}\%$  Unreinigkeit enthält.

Je unreiner das Kupfer ist, desto grösser ist die elektrische Polarisation in den Zellen, und desto weniger lohnend ist die Anlage, da die Ueberwindung dieser Polarisation erhebliche Arbeitskraft kostet. Am stärksten ist diese Polarisation, wenn Gasentwicklung auftritt, also z. B. bei der Wasserzersetzung; die elektrische Scheidung wird daher nur in solchen Fällen angewendet werden, wenn die Arbeitskräfte sehr billig oder die Niederschlagsproducte sehr werthvoll sind.

Ueber die Qualität von auf elektrolytischem Wege gewonnenem Kupfer macht die »Oest. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen« die folgenden Mittheilungen: Es besitzt trotz des anscheinend lockeren Gefüges doch grosse Zähigkeit und Dehnbarkeit. Bei Versuchen, welche jüngst in einem Messingwerke ausgeführt wurden, hat sich herausgestellt, dass sich die Bleche bei einmaligem Durchziehen durch die Walzen bedeutend stärker längten und weniger schnell Federkraft annahmen, als bei Verwendung irgend einer anderen Kupfersorte. Dies hat ein weit weniger häufiges Ausglühen der Bleche und demgemäß wesentliches Ersparniss an Brennmaterial und

Löhnen zur Folge. Weit fühlbarer treten die erwähnten Eigenschaften des Kupfers bei der weiteren Verarbeitung des Bleches, beziehungsweise beim Präsentieren desselben hervor. Vorliegende Muster zeigen uns Untersätze von Kirchenleuchtern, welche blos mit einem Drucke, ohne auch nur ein einziges Mal gehämmert oder ausgeglüht zu sein, auf eine ansehnliche Höhe mit verschiedenen Ausbiegungen gebracht worden sind, ein Umstand, der neben der grossen Dehnbarkeit, für die erwähnte Zähigkeit des Metalles spricht.

Ueber die Resultate der elektrolytischen Reinmetall-Gewinnung stellt F. Fischer in Dingler's Journal die folgende Berechnung an: Siemens & Halske erzielen mit ihren 8—10 e. erfordernden Maschinen täglich 250—300 Kgr. Kupfer, so dass 1 Kgr. Kupfer  $= (10 \times 75 \times 60 \times 60 \times 24) : (428 \times 300) = 505$  Cal. entsprechen würden. Wohlhill erhielt mit 15 e. stündlich 43 Kgr. Silber bei Hintereinanderschaltung der Bäder, gegen 15 Kgr. bei Parallelschaltung, so dass 1 Kgr. Silber  $= (15 \times 75 \times 60 \times 60) : (428 \times 43) = 220$  Cal. entspricht; Gramme erhielt bei 48 hintereinandergeschalteten Bädern für je 1 Mkg. 23 Gr. Kupfer, so dass hier 1 Kgr. Kupfer sogar nur 370 Cal. erfordert hätte.

Diese Resultate erscheinen überraschend günstig, wenn man die Wärme-Entwickelungen bei Bildung der hier in Frage kommenden Verbindungen damit vergleicht. Dieselbe beträgt z. B. für Kupfersulfat in wässriger Lösung (für 68.5 Kupfer) 55960, und für Silbernitrat (214 Silber) 16780 Cal. Ferner beträgt nach Thomsen die Oxydationswärme der folgenden Metalle:

Metall	Reaction	Wärme-Entwickelung
Silber	$Ag_2 + O$	5900 Cal.
Calcium	$Ca + O$	131360 Cal.
Blei	$Pb + O$	50300 Cal.
Kupfer	$Cu + O$	37160 Cal.

Von der bei Herstellung der Metalle aufgewendeten Wärme dient danach nur ein sehr geringer Theil zur Reductionsarbeit, und ist es daher erklärlich, dass einige derselben vortheilhafter mittelst Elektricität hergestellt werden, namentlich wenn sie, wie Magnesium und Aluminium, auf chemischem Wege nicht direct gewonnen werden können. Entsprechend der Reaction  $Mg + Cl_2 = 151000$  Cal. und  $Al_2 + Cl_6 = 321870$  Cal. sind aber zur Abscheidung von 1 Kgr. Magnesium nur 6292 Cal. und von 1 Kgr. Aluminium nur 5960 Cal. erforderlich, also nicht einmal soviel Wärme als 1 Kgr. Kohle giebt.

Der elektrische weiter unten beschriebene Schmelzofen von Siemens setzt  $\frac{1}{3}$  der von der Dampfmaschine gelieferten Arbeit in Wärme um, somit bei sehr guten Dampfmaschinen etwa 3·8—4·5% der von den Brennstoffen gelieferten Wärme. Hospitalier erhielt bekanntlich 2·8—4·5%.

Von neueren elektrometallurgischen Processen erwähnen wir noch die folgenden. Clark und Smith laugen das chlorirte Erz mit kaltem Wasser aus, dann mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron oder mit Gaswasser, um Chlorsilber in Lösung zu bringen, aus welcher Silber galvanisch niedergeschlagen wird, und vereinigen die Restlauge von dieser Operation

mit derjenigen Lauge, welche der Auszug des Erzes mit heissem Wasser liefert, um das Kupfer abzuscheiden.

Blas & Miest machen in »Chemical News« 1882 Bd. 46, S. 121, den Vorschlag, die schwefel-, antimon- und arsenhaltigen Erze derb oder gepresst als Anoden in die betreffenden Metallsalzlösungen zu hängen. Die Metalle schlagen sich am negativen Pol nieder; Schwefel, Arsen, Antimon und Gangart bleiben an der Anode zurück.

Bei Reingewinnung von metallischem Zink richtet sich die Form der Zinkabscheidung durch den elektrischen Strom aus neutralen Lösungen, C. Luckow in Deutz zufolge, namentlich nach der Concentration der Lösung und nach der Stromstärke. Mit dem Wachsen beider geht die regulinische Form des abgeschiedenen Metalls bei gleichbleibender Grösse und Entfernung der Pole mehr und mehr in die körnige bis feinkörnige über. Man verwendet daher zur Elektrolyse concentrirte Zinklösungen bis zu einem Gehalt von 20—30% Zink. Zur Zersetzung verwendet man viereckige, 1—1·2 Mtr. hohe, etwa 1 Mtr. breite und etwa 3—4 Mtr. lange Kästen aus Holz, oder entsprechende Steintröge. Als Kathoden benützt man Zinkbleche oder mit Coaks gefüllte Gitterkästen, als Anoden Gemenge von zinkhaltigen Erzen, Röst- und Hüttenproducten mit Coaks oder auch Coaks allein in entsprechenden Gitterkästen. Nachdem unter die Kathoden zur Sammlung des ausgeschiedenen Zinks hölzerne, mit Blei beschwerte Rahmen gesetzt sind, welche unten mit starkem Gewebe oder Flechtwerk überzogen wurden, werden die Anoden und Kathoden

eingestellt, worauf man die Zinklösung langsam in die Füllkästen einlässt und den Strom schliesst. Sobald das an den Kathoden sich abscheidende metallische Zink anfängt warzen- oder baumartige Ansätze zu bilden, werden die letzteren abgestossen, damit sich keine Brücke für den Strom nach den Anoden hin bilden kann. Der auf der Oberfläche der Zinklösung an den Polen sich bildende Schaum wird von Zeit zu Zeit in kleinere Behälter abgeschöpft, worin er langsam zerfliesst. Hat sich eine reichliche Menge Zink in den Sammelkästen aufgehäuft, so werden zuerst die Kathoden, dann die Sammelkästen aufgezogen, das darin befindliche Zink wird gewaschen und in dünnen Schichten an der Luft getrocknet. Auf das Neutralhalten der Lösung ist namentlich bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Zink zu achten, weniger bei Chlorzinklösungen, welche jedoch die unangenehme Eigenschaft haben, dass sich bei Anwendung solcher Anoden aus Kohle Chlor bildet. Man kann dies beseitigen durch Einpressen von Luft und Ansaugen der Gase mittelst Trichterkästen mit Wasserglas oder durch Einleiten von Schwefligsäure. Andernfalls kann das auftretende Chlor dazu dienen, das in den Zinklösungen etwa vorkommende oder sich bildende Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, in welcher Form das Eisen leicht aus den Zinklösungen ausgeschieden werden kann, und ferner ist es bei Anwendung von Anoden, welche aus einem Gemenge von Coaks mit Blende bestehen, möglich, mittelst Elektrolyse von Chloridlösungen das in den Blenden enthaltene Zink aufzulösen und in metallischer Form abzuscheiden. Eine

passende Lösung für Zinkgewinnung direct aus Blenden ist eine mässig concentrirte, schwach sauer gehaltene Kochsalzlösung.

Ueber die bisherigen Versuche zur Darstellung von Magnesium auf elektrolytischem Wege giebt Fischer im Octoberheft 1882 von Dinglers »Polyt. Journal« folgende Uebersicht. Bunsen stellte dies Metall zuerst mittelst seiner Kohle-Zink-Elemente aus Chlormagnesium her. Als Zersetzungszelle diente ein etwa 90 Mm. hoher, 50 Mm. weiter Porzellantiegel, welcher durch eine, bis zur halben Tiefe hinabreichende Scheidewand in 2 Hälften getheilt war. Durch den Deckel gingen die beiden Kohlenpole der Batterie. Die sägeförmigen Einschnitte des negativen Pols dienten dazu, das ausgeschiedene Metall unter dem schmelzenden Salze zu halten, da es sonst an die Oberfläche steigt und hier theilweise verbrennt.

E. Sonnstadt empfahl zur Herstellung von Magnesium mittelst Natrium bereits das Doppelsalz  $KMgCl_3$  und zur Reinigung des erhaltenen Metalls in ähnlicher Weise wie Deville die Destillation im Wasserstoffstrom. Reichardt empfahl zu gleichem Zweck den Carnallit, von anderer Seite wurde Tachhydrit vorgeschlagen.

Zur elektrolytischen Herstellung ist Carnallit besonders geeignet. Die Wiedervereinigung des ausgeschiedenen Magnesiums mit dem ebenfalls freigewordenen Chlor oder dem atmosphärischen Sauerstoff lässt sich einfach durch Ueberleiten von reducirenden oder indifferenten Gasen, z. B. Generatorgas, welches mittelst Kalk getrocknet und von Kohlensäure befreit

ist, mit trockenem Stickstoff (falls Chlor wiedergewonnen werden soll) oder Wasserstoff vermeiden. Soll die Zersetzung des geschmolzenen Kalium-Magnesiumchlorids mittelst Elektricität in einem Tiegel erfolgen, so führt man den, als negativen Pol dienenden dicken Kohlenstab durch den Boden ein, während der als positiver Pol dienende Kohlenstab von oben durch den Deckel eingeführt wird; gleichzeitig wird eines der genannten Gase eingeleitet, um Chlor abzuführen und Sauerstoff abzuhalten, — für kräftigere Elektricitätsquellen sind die auf S. 112 beschriebenen Graphittröge (Fig. 34) besser.

Selbstverständlich könnte dasselbe Gas wiederholt verwendet werden, wenn man es zuvor mittelst Kalk trocknet und entsäuert. Es ist besonders vortheilhaft, eine Anzahl solcher Zellen hintereinander zu schalten. Leitet man das Gas in das geschmolzene Gemisch, so wird man in Folge der Bewegung des Salzes erheblich grössere Zersetzungszellen anwenden können. — Ein ununterbrochener Betrieb lässt sich voraussichtlich dadurch erreichen, dass man das geschmolzene Doppel-salz langsam durch Porzellanrohre fliessen lässt, welche hintereinander geschaltet in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen. Die Elektroden werden durch halbrunde Kohlenplatten *a* (Fig. 44) gebildet, zwischen denen das Salz *n* dem Gasstrom *s* entgegengeht. Das in eine Vorlage abfliessende Salzgemisch lässt man in einer neutralen oder reducirenden Atmosphäre erkalten und trennt das in Kugeln ausgeschiedene Magnesium von dem je nach der Führung des Processes mehr oder weniger reinen Chlorkalium; letzteres dürfte beim Gross-

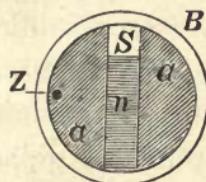
betrieb die Kosten für den aufgewendeten Carnallit zum grössten Theil decken.

Nach Versuchen von Roscoe geben 72 Gr. Magnesium so viel Licht als 10 Kgr. Stearinkerzen, doch ist nach Frankland das Magnesiumlicht noch erheblich theurer als Stearin und Leuchtgas. Berücksichtigt man aber, dass Magnesium noch 360 Mk. kostet, während es sich mittelst Elektricität für etwa  $\frac{1}{20}$  dieses Preises herstellen lassen wird, so dürfte Magnesiumlicht doch sehr vortheilhaft werden können.

Aluminium stellte Bunsen durch Elektrolyse des bei  $200^{\circ}$  schmelzenden Doppelsalzes Chlor-Aluminium-Natrium her, doch liess sich das ausgeschiedene Metall nur schwierig durch entsprechende Regelung der Temperatur aus dem Salzgemisch gewinnen. — Zur Trennung müssen Gefässe aus Kalk oder Magnesia verwendet werden, da Thongefässe leicht Silicium an das Aluminium abgeben und dasselbe dadurch brüchig machen.

Würz berechnet die Gestehungskosten des obgenannten Doppelchlorids auf Mk. 20 pro 1 Kgr. und des Aluminiums selbst zu Mk. 65, während E. de Haen in Hannover dies Metall in Barren mit Mk. 125 berechnet und andere Bezugsquellen je nach Qualität Mk. 90—160 rechnen. — Berthaut empfiehlt, um den Verbrauch an Chlor-Aluminium-Natrium zu vermindern, die Anwendung plattenförmig aus einem Teig von Thonerde und Kohle gepresster Anoden; es dürfte sich dann empfehlen, den Zuleitungsdraht  $Z$  (Fig. 44) der ganzen

Fig. 44.



Länge nach durch die Anode zu führen, um den Leitungswiderstand zu verringern. — Kryolith hat den Nachtheil schwieriger Schmelzbarkeit, andererseits aber manche Vorzüge. — Hagenbusch in Leeds macht den sonderbaren Vorschlag, Thon mit Flussmitteln zu schmelzen, dann unter Zusatz von Zink und dergl. durch den elektrischen Strom zu zersetzen und aus der erhaltenen Aluminiumblei-Legirung das Aluminium durch Cupellation zu gewinnen.

Aluminium findet trotz des oben angegebenen hohen Preises heute schon sehr ausgedehnte Verwendung zu optischen und physikalischen Instrumenten, namentlich Wagebalken, Dosen, zu Löffeln, Schmucksachen etc. etc., und seine im Verhältniss zum Gewicht ausserordentlich grosse Festigkeit, seine Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss der Atmosphärieren würden ihm noch eine weit ausgedehntere Verwendung sichern, wenn es gelänge, das in ungeheuren Massen auf der Erde vorkommende Metall zu einem wesentlich reducirten Preise herzustellen. Es ist daher erklärlich, dass von Zeit zu Zeit immer wieder Erfinder auftreten mit dem Anspruch, diese Aufgabe gelöst zu haben, bald auf diese, bald auf jene Weise. Ein Theil dieser Bestrebungen begnügt sich damit, an Stelle reinen Aluminiums eine Aluminium-Bronze zu wohlfeilerem Preise herzustellen.

Zu diesem Zwecke überzieht J. Webster in Edgbaston, Grossbritannien, Kupferblech elektrolytisch mit 1—10% Aluminium, um es dann mit 1% der folgenden Legirung zusammengeschmolzen zu Schiffsbekleidungen und dergl. zu verwenden. Zur Herstellung

dieser zweiten Legirung schmilzt man 20 Theile Nickel und 2 Theile Kupfer unter einer Kohlenschicht zusammen, setzt dann noch 18 Theile Kupfer hinzu, röhrt mit einem Thonstab um, fügt 53 Theile Zinn und schliesslich 7 Theile Aluminium hinzu und giesst die dünnflüssig gemachte Lösung in Barren.

Ein Zweig der Elektrometallurgie, welcher freilich mit Elektrolyse nichts zu thun hat, aber doch grosses Interesse bietet, ist das Schmelzen von Erzen und Metallen durch die Wärme des elektrischen Bogens, wie es durch Siemens und Huntington praktisch ausgeführt worden ist. Durch die Verbrennung von festem oder gasförmigem Brennmaterial werden Temperaturen erreicht, die für alle praktischen Zwecke genügen. Es existirt aber eine Temperaturgrenze, die in keinem Ofen, welcher durch Verbrennung festen oder gasförmigen, kohlenstoffhaltigen Brennmaterials geheizt wird, überschritten werden kann. Bekanntlich hört bei gewissen hohen Temperaturen die chemische Affinität zwischen Sauerstoff einerseits und Kohlenstoff und Wasserstoff andererseits vollständig auf, und wenn die Verbrennungsproducte, also Kohlensäure und Wasserdampf, einem derartigen Temperaturgrade ausgesetzt wurden, erfolgte eine Zersetzung derselben in ihre Elemente. Dieser Punkt der Zersetzung ist von dem vorhandenen Drucke abhängig und ist z. B. für Kohlensäure unter Atmosphärendruck als bei  $2600^{\circ}$  C. liegend gefunden worden. Schon vor dem Erreichen des Zersetzungspunktes wird die Verbrennung wesentlich gestört und die praktisch erreichbare Temperaturgrenze wird dann erlangt, wenn der Wärmeverlust des Ofens durch Aus-

strahlung mit der durch die Verbrennung erzeugten Wärme ins Gleichgewicht kommt.

Die Elektricität soll nun ein Mittel an die Hand geben, Temperaturen, die über diesem Zersetzungspunkte liegen, zu erzeugen, und die in dieser Beziehung erreichten praktischen Resultate lassen schliessen, dass der elektrische Bogen für diesen Zweck sehr bald allgemein Anwendung finden wird.

Bereits im Jahre 1807 gelang es Davy, Potasche vermittelst des Stromes einer Wollaston'schen Batterie von 400 Elementen zu zersetzen, und derselbe Forscher überraschte 1810 die Mitglieder der Royal Institution durch die Pracht des zwischen Kohlenspitzen unter Anwendung des nämlichen Mittels hervorgebrachten elektrischen Bogens. Magnetelektrische und dynamoelektrische Ströme setzen uns jetzt in den Stand, den elektrischen Bogen viel leichter und billiger zu erzeugen, als dies zur Zeit Davy's der Fall war. Deward zeigte kürzlich, dass in seinem Kalkrohre oder Schmelzriegel viele von den Metallen einen gasförmigen Zustand annehmen, wie es sich durch die Umkehr der Linien in seinem Spectrum zum Beweise dessen kundgibt, dass eine Temperatur erreicht wurde, die nicht viel geringer ist als diejenige der Sonne.

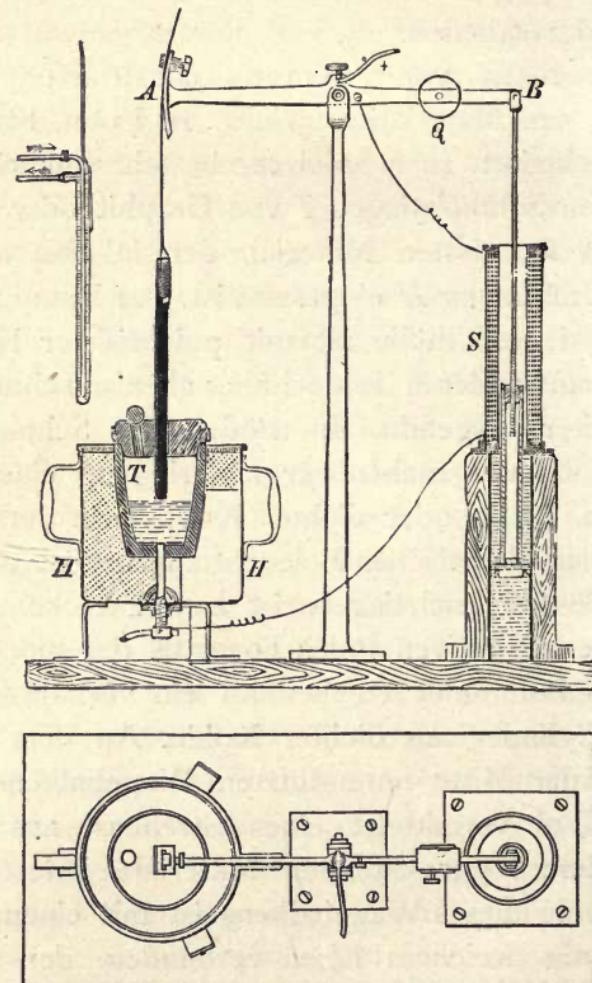
Um die Wärme des elektrischen Bogens für grössere Effecte, wie zum Schmelzen von Platin, Iridium, Stahl oder Eisen, nutzbar zu machen, oder denselben für Reactionen und Zersetzung zu benutzen, die zu ihrem Vollzug eines ausserordentlich hohen Hitzegrades bedürfen, bei gleichzeitig erforderlicher Abwesenheit der störenden Einflüsse, die in einem mit kohlenstoffhaltigem

Material geheizten Ofen unvermeidlich sind, darf dieselbe nicht wie bisher innerhalb eines Brennpunktes, also eines verhältnissmässig sehr beschränkten Raumes, zur Wirkung gebracht werden, sondern muss sich entsprechend vertheilen.

Ein neuer von Siemens construirter Apparat (Fig. 45), um Materialien, wie z. B. Eisen, Stahl oder Platin, elektrisch zu schmelzen, besteht aus einem gewöhnlichen Schmelztiegel *T* von Graphit oder anderem genügend feuerfesten Material, der in eine metallene äussere Umhüllung *H* eingesetzt ist. Der Raum zwischen Tiegel und Metallhülle ist mit pulverisirter Holzkohle oder einem anderen schlechten, aber unschmelzbaren Wärmeleiter ausgefüllt. Im Boden des Schmelztiegels ist ein Loch vorgesehen zur Einbringung eines Stabes aus Eisen, Platin oder dichter Kohle, wie derselbe für Zwecke der elektrischen Beleuchtung benutzt wird. Der Deckel des Schmelztiegels ist zum Zwecke der Aufnahme des negativen Poles ebenfalls durchlocht. Den negativen Pol bildet vortheilhaft ein verhältnissmässig grosser Cylinder aus dichter Kohle. An dem Ende *A* eines, in der Mitte unterstützten Wagebalkens ist der negative Pol vermittelst eines Streifens aus Kupfer oder anderem gut leitenden Materiale befestigt; das andere Ende dieses Wagebalkens ist mit einem hohlen Cylinder aus weichem Eisen verbunden, der sich frei innerhalb einer Drahtspirale *S*, die einen Widerstand von etwa 50 Einheiten hat, vertical bewegen kann. Vermittelst eines verstellbaren Gewichtes *Q* kann der Ausschlag des Wagebalkens in Richtung der Drahtspirale derart verändert werden, dass er die magnetische Kraft,

mit welcher der hohle Eisencylinder in die Solenoidrolle  $S$  hineingezogen wird, ausbalancirt. Ein Ende der

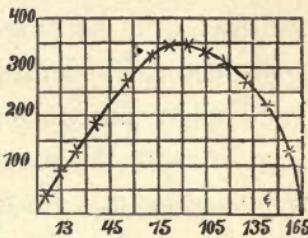
Fig. 45.



Drahtspule ist mit dem positiven Pol durch den unteren, das andere mit dem negativen Pole des elektrischen Bogens durch den oberen Draht verbunden. Da die Spirale hohen Widerstand besitzt, so ist die Kraft, mit der sie auf

den Eisencylinder anziehend wirkt, der elektromotorischen Kraft zwischen beiden Polen, oder mit anderen Worten dem Widerstande des elektrischen Bogens selbst proportional. Der Widerstand des Bogens wird dadurch nach Belieben bestimmt und innerhalb der Grenzen, welche die Kraftquelle zulässt, festgestellt, dass man das Gewicht  $Q$  auf dem Balken verschiebt. Vergrössert sich aus irgend welcher Ursache der Widerstand des Bogens, so gewinnt der durch die Drahtspule gehende Strom an Kraft, die magnetische Anziehung überwindet das entgegenwirkende Gewicht und verursacht dadurch, dass die negative Elektrode tiefer in den Schmelzriegel eintaucht, während, wenn der Widerstand unter die gewünschte Grenze sinkt, das Gewicht den Eisencylinder in die Spule zurücktreibt, wodurch sich die Länge des Bogens so lange vergrössert, bis das Gleichgewicht zwischen den wirkenden Kräften wieder hergestellt ist. Versuche mit langen Drahtspulen haben gezeigt, dass innerhalb einer Bewegung von mehreren Zollen, d. h. innerhalb derjenigen Grenzen, wo der Cylinder eben in die Rolle eingetreten ist, bis zu dem Punkte, wo er etwas über die halbe Eintauchung in dieselbe hinausgelangt ist, die Anziehungskraft auf den Eisencylinder nur in einem ganz geringen Grade veränderlich ist, welcher Umstand eine nahezu gleichmässige Wirkung auf den Bogen innerhalb mehrerer Zolle ermöglicht. Die Fig. 46 stellt die anziehende Wirkung einer solchen Drahtspule auf ihren Eisenkern dar; die Abscissen sind

Fig. 46.



die Tiefen der Eintauchung des obersten Endes vom Eisenkern in Millimetern, die Ordinaten geben die Anziehungs-kraft in Grammen an. Diese automatische Regulirung des Bogens ist für die Erlangung vortheilhafter Ergebnisse der elektrischen Schmelzung von grosser Wichtigkeit, ohne dieselbe würde der Widerstand des Bogens ausserordentlich schnell mit der Zunahme der Temperatur der erhitzten Atmosphäre im Schmelziegel abnehmen, und es würde dann in der dynamoelektrischen Maschine zum Nachtheil des elektrischen Schmelzofens Wärme erzeugt werden. Andererseits würde die momentane Abnahme im elektrischen Widerstände des unter Schmelzung befindlichen Materials einen plötzlich vergrösserten Widerstand des Bogens, wahrscheinlich ein Erlöschen des letzteren, veranlassen, wenn diese selbst-regulirende Wirkung nicht stattfände. Eine andere wichtige Bedingung des Erfolges der elektrischen Schmelzung besteht darin, dass das zu schmelzende Material den positiven Pol des elektrischen Bogens bildet. Es ist ja bekannt, dass es der positive Pol ist, an dem die Wärme hauptsächlich erzeugt wird, und es findet die Schmelzung des den positiven Pol bildenden Materials sogar statt, ehe der Schmelziegel selbst zu demselben Grade erhitzt ist. Diese Anordnung ist natürlich nur auf das Schmelzen von Metallen und anderen elektrischen Leitern, wie Metalloxyde, anwendbar, welche meistentheils die Materialien sind, die im metallurgischen Verfahren behandelt werden. Bei Behandlung von nicht leitenden Erden oder von Gasen wird es nothwendig, für einen nicht zerstörbaren positiven Pol zu sorgen; etwa für einen solchen aus Platin oder Iridium, der indessen selbst

der Schmelzung unterworfen sein und einen kleinen Teich am Boden des Schmelztiegels bilden kann.

In einem solchen elektrischen Schmelzofen wird natürlich einige Zeit gebraucht, um die Temperatur des Schmelztiegels selbst bis auf einen beträchtlichen Grad zu bringen; aber es ist überraschend, wie schnell eine Anhäufung von Hitze stattfindet. Beim Arbeiten mit einer modifirten mittelgrossen Dynamo-Maschine, die im Stande ist, einen Strom von 36 Weber'schen Einheiten mit einem Aufwande von 4 Pferdestärken Kraft zu erzeugen, und welche bei ihrer Benutzung zur Beleuchtung ein Licht von 6000 Kerzenstärken hervorbringt, findet Siemens, dass ein in nicht leitendes Material eingesetzter Schmelztiegel von ungefähr 20 Cm. Tiefe in weniger als einer Viertelstunde auf Weissglühhitze gebracht wird, und dass die Schmelzung eines Kilogramms Stahl in einer weiteren Viertelstunde bewirkt wird, während nachfolgende Schmelzungen in etwas kleineren Zeiträumen gemacht werden. Durch Anwendung eines Poles von dichter Kohle kann die sonst rein chemische Reaction, welche man zur Ausführung zu bringen beabsichtigt, durch die Loslösung von Kohlentheilchen von der Elektrode gestört werden; wenn auch die Aufzehrung des negativen Poles in einer vollständig neutralen Atmosphäre ausserordentlich langsam vor sich geht, kann es doch nothwendig werden, an seine Stelle einen solchen negativen Pol zu setzen, welcher keine Substanz an den Bogen abgibt. Siemens hat für diesen Zweck einen Wasserpol, oder ein Rohr von Kupfer angewendet, welches von einem durchfliessenden Wasserstrom abgekühlt wird. Derselbe besteht

einfach aus einem steifen Kupfercylinder, der am unteren Ende geschlossen ist und ein inneres, bis nahe zum Boden reichendes, zur Einführung eines Wasserstrahles dienendes Rohr enthält. Das Wasser tritt dabei durch biegsame Gummirohre ein und aus. Da diese Rohre aus einem nicht leitenden Material von geringem Querschnitt bestehen, ist der Verlust an Strom von dem Pole zum Wasserbehälter so gering, dass er ganz vernachlässigt werden kann. Auf der anderen Seite wird bei Benutzung des Wasserpolels etwas Verlust an Wärme durch Ueberleitung verursacht, aber dieser Verlust verringert sich mit steigender Hitze des Schmelzofens um so mehr, als der Bogen länger wird und der Pol mehr und mehr sich in den Deckel des Schmelztiegels weiter zurückzieht.

Ueber den ökonomischen Effect des Ofens stellt Fischer folgende Berechnung an. Die dynamoelektrische Maschine, welche 4·25 Pferdestärken Kraft oder 3·17 Ergtens in der Secunde verbraucht, schickt einen Strom von 40·5 Weber'schen Einheiten durch die Einheit elektrischen Widerstandes. Wenn man den Widerstand durch einen Bogen ersetzt, der durch das Ausgleichsgewicht constant auf 37·8 Volta'schen Einheiten elektromotorischer Kraft gehalten wird, so fliesst derselbe Strom im Kreise. Bei Vernachlässigung der Verbindungsdrähte wird in dem Bogen eine Arbeit entwickelt von:  $1531\cdot2 \times 10^7$  Ergs in der Secunde =  $9187\cdot2 \times 10^8$  Ergs in der Minute oder  $1378\cdot1 \times 10^{10}$  Ergs in 15 Minuten =  $328 \times 10^4$  g-Wassergrad-Einheiten Wärme. Angenommen, Stahl habe dieselbe specifische Wärme wie Eisen, d. i.  $0\cdot0040 \times 0\cdot000144 t^0$  bei  $t^0$ , und der Schmelzpunkt des Stahles sei  $1800^0$ , so würden  $420\cdot5$  Wärme-

Einheiten aufgewendet werden müssen, um den Stahl auf diese Temperatur zu bringen. Wird weiter die latente Wärme des Stahles beim Schmelzen zu 29·5 Einheiten angenommen, so würde es roh gerechnet 450 Einheiten bedürfen, um ein Gramm, oder 225.000 Einheiten, um 0·5 Kgr. Stahl zu schmelzen, d. h. ungefähr  $\frac{2}{3}$  der im Schmelztiegel erzeugten Hitze und ungefähr  $\frac{1}{3}$  der wirklich aufgewendeten Kraft. Eine gute Dampfmaschine mit Expansion und Condensation verwandelt die der Kohle innewohnende Wärmeleistung mit einem Verlust von über 80% in mechanische Arbeit, oder es wird, mit anderen Worten, von den 7000 Einheiten, welche einem Gramm gewöhnlicher Kohle innewohnen, nur der sechste Theil in der Maschine als Arbeit wieder-gegeben. Es folgt hieraus, dass der Nutzeffect, welcher im elektrischen Schmelzofen erreicht werden kann,  $\frac{1}{3} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{18}$  derjenigen Wärmeleistung ist, welche dem unter dem Kessel der Maschine verbrauchten Brenn-material innewohnt. Um 1 Gr. Stahl im elektrischen Schmelzofen zu schmelzen, sind daher  $450 \times 18 = 8100$  Wärme-Einheiten erforderlich, was innerhalb eines Bruch-theils derjenigen Wärmemenge gleichkommt, welche in 1 Gr. reiner Kohle enthalten ist. Es ergiebt sich aus dieser Rechnung, dass beim Gebrauch einer dynamo-elektrischen Maschine, welche durch eine Dampfmaschine getrieben wird, theoretisch betrachtet 1 Kgr. Kohle nahezu 1 Kgr. Gussstahl schmelzen kann. Um 1 Tonne Stahl in Schmelztiegeln, in dem in Sheffield benutzten gewöhnlichen Gebläseofen zu schmelzen, werden  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Tons bester Durham-Coaks gebraucht. Dieselbe Wirkung wird mit 1 Tonne Kohle erzeugt, wenn die Schmelz-

tiegel im Regenerativgasofen erhitzt werden, während, um grosse Mengen Gussstahl im offenen Herde desselben Ofens zu erzeugen, 12 Ctr. Kohle zu Gewinnung einer Tonne Stahl genügen. Der elektrische Schmelzofen darf daher für ökonomischer als der gewöhnliche Gebläseofen betrachtet werden und würde unter Berücksichtigung einiger zufälligen, nicht in Rechnung gebrachten Verluste, was die Oekonomie an Brennmaterial anbelangt, beinahe der des Regenerativgasofens gleich kommen. Es sprechen indessen noch die folgenden Vortheile zu Gunsten des Verfahrens: 1. Dass der erreichbare Hitzegrad theoretisch unbegrenzt ist. 2. Dass die Schmelzung in einer vollkommen neutralen Atmosphäre vor sich geht. 3. Dass das Verfahren im Laboratorium ohne viel Vorbereitung und unter dem Auge des Beobachters vorgenommen werden kann. 4. Dass bei Benutzung der gewöhnlichen, schwer schmelzbaren Materialien die praktisch erreichbare Grenze der Hitze sehr hoch liegt, da im elektrischen Schmelzofen das schmelzende Material eine höhere Temperatur als der Schmelztiegel selbst hat, während beim gewöhnlichen Verfahren die Temperatur des Schmelztiegels diejenige des darin geschmolzenen Materials übersteigt. Ohne dass darauf Anspruch zu machen ist, dass der elektrische Schmelzofen im Stande sei, andere Schmelzöfen für die gewöhnlichen Zwecke zu verdrängen, werden ihn die eben bezeichneten Vortheile zu einem zweckmässigen Hilfsmittel machen, um chemische Reactionen der verschiedensten Art bei Temperaturen und unter Umständen vorzunehmen, deren Gewinnung bisher unmöglich war.

Wir schliessen noch einige Anwendungen des

elektrischen Stromes an, welche ebenfalls wohl nichts mit Elektrolyse zu thun haben, aber auch kaum in einen anderen Band der »Elektro-technischen Bibliothek« passen würden. Vor Allem ist da die Verwendung von Elektromagneten zur Abscheidung feiner Eisen- und Metalltheilchen aus verschiedenen Substanzen zu erwähnen. — Man hat Aufbereitungs-Apparate, Erzscheider, construirt nach diesem Princip, welche magnetische Erze von nicht magnetischem und taubem Gestein trennen. Siemens & Halske liefern einen Trommel-Apparat mit concentrischen Polflächen, Förderschraube und Abstreicher für hüttenmännischen Gebrauch, der auch auf der Pariser Elektricitäts-Ausstellung ausgestellt war und Beifall fand.

Ferner zeigte die Firma Pillivuist & Co. in Mehun-sur-Yèvre auf derselben Ausstellung einen Apparat zum Abscheiden feiner Eisentheilchen aus Porzellanmassen. — Die Vorrichtung besteht aus einem starken Elektromagnet in horizontaler Lage, welcher durch eine Gramme-Maschine kleinerer Sorte den erregenden Strom erhält. Die beiden Pole des Magnetes liegen in geringer Entfernung einander gegenüber und zwischen ihnen ist, sie berührend, eine oben mit Trichter, unten mit Ablaufrohr versehene Büchse angeordnet. In den Trichter wird die aufgeschlämme Masse derartig eingeführt, dass sie an den Wänden der Büchse, welche die Pole berühren, in dünner Schicht herabfliesst, um dann in die Absatzbehälter zu gelangen. Die Eisentheilchen werden natürlich durch die verhältnissmässig starke magnetische Kraft an den Wänden zurückgehalten. Zur Reinigung des Apparates genügt

ein Spülen desselben mit Wasser unter Druck, nachdem der Strom unterbrochen ist, und hat dies unter den Verhältnissen des ausgestellten Exemplars zweimal täglich zu erfolgen. Es werden dort täglich mindestens 500—600 Kgr. Schlamm durchgesetzt, welche auf 12 Kgr. je 1 Gr. Eisentheilchen ergaben.

Professor Warren hat nach demselben Princip reine Nickelwürfel von solchen, die mit einem Drittel Kupfer verfälscht waren, getrennt.

Thomson's Nickel-Extractionsprocess besteht im Wesentlichen darin, dass das Nickel zunächst magnetisch gemacht und dann durch einen magnetischen Separations-Apparat von den mechanisch beigemengten Substanzen getrennt wird. Aus Sauerstoff-Verbindungen müsste demgemäß das Nickel in metallischem Zustand ausgeschieden werden, in welchem es in hohem Grade magnetisch ist. Die Verbindungen von Nickel und Schwefel müssten in Halbschwefel-Verbindungen übergeführt werden, in welchen das Metall ebenfalls sehr magnetisch ist. Kommt Nickel mit beträchtlichen Mengen schwerer Metalle gemischt vor, so müsste die magnetische Separation vor dem Einschmelzen erfolgen, da sich sonst chemische Verbindungen mit den anderen Metallen, wie Legirungen, Speisen etc. bilden würden, aus denen das Nickel durch magnetische Einwirkung nicht ausgeschieden werden könnte. Kommt mit dem Nickel viel Eisen vor, so soll sich folgendes Verfahren bewähren. Die natürliche oder künstliche Sauerstoff-Verbindung des Nickels wird mit einer Mischung von Kohlenoxyd und Kohlensäure oder anderen reducirenden Gasen in solchen Verhältnissen behandelt, dass das

Nickel so nahe zum metallischen Zustand reducirt wird, dass es magnetisch wird, während gleichzeitig doch so viel Kohlensäure oder anderes oxydirendes Gas vorhanden sein muss, dass Eisen nicht reducirt wird. Es lässt sich nicht positiv nachweisen, dass man auf diese Weise das Nickel magnetisch machen kann, ohne das Eisen in den gleichen Zustand überzuführen, aber nach Versuchen von Eustis und Howe ist dies sehr wahrscheinlich. Ist aber das Nickel einmal magnetisch, so kann es mit Hilfe des Magneten von allen mechanischen Beimengungen getrennt werden. — Durch die obigen Versuche will man aus Nickelerzen von Oxford, Quebec, Canada, welche kleine Partien armen Millerit, mit Kalkspath, Pyroxen etc. enthalten, ein concentrirtes Erz mit mehr als 60 Percent Nickel erhalten haben.

Wenigstens erwähnen wollen wir an dieser Stelle einen äusserst sinnreichen Apparat des berühmten Erfinders der Fernsprech-Apparate, des Professors Graham Bell, mit welchem es möglich ist, sehr genau die Lage metallischer Gegenstände, Kugeln, Granatsplitter, Nadeln etc. im Körper lebender Menschen und Thiere festzustellen. Eine genauere Beschreibung des Apparates möge einem später erscheinenden Band der »Elektrotechnischen Bibliothek«, über Anwendung der Elektricität in der Heilkunde, vorbehalten bleiben. —

Eine elektrochemische Gewinnung von edlen Metallen mittelst Amalgamation haben Designolle und Mansouty empfohlen; der erforderliche Apparat besteht aus einem horizontal liegenden eisernen Cylinder mit kegelförmigen Enden und enthält eine Anzahl eiserner Kugeln von verschiedener Grösse

Durch den Trichter wird das gröblich zerkleinerte Erz, sowie eine schwach saure Quecksilbersalz-Lösung eingebracht, und dann der Apparat in Drehung versetzt. Das Erz wird dann fein gemahlen und durch die auftretende elektrochemische Wirkung das darin enthaltene Gold amalgamirt. Sobald die Amalgamation beendet ist, dreht man den Apparat nach der entgegengesetzten Richtung, so dass sich derselbe mittelst der Transportschnecke selbst entleert. Der zum Sammeln des Amalgams dienende Apparat besteht aus einer Anzahl liegender kupferner oder silberner Platten, welche auf einer senkrechten, sich in einem Gehäuse drehenden Welle befestigt sind. Das Gehäuse wird aus einer Anzahl drehbarer Thüren gebildet, von denen jede so viel Sectoren trägt, als Platten vorhanden sind. Nachdem die Platte und die beim Schliessen der Thüren gebildeten Trichter mittelst einer Lösung von Quecksilberchlorid und Chlornatrium amalgamirt worden sind, schliesst man die Thüren, setzt die Welle in Umdrehung und lässt die aus dem Amalgamations-Apparat kommende Flüssigkeit eintreten. Dieselbe fällt zunächst auf die oberste der Platten, und fliesst, indem sie sich in Folge der Centrifugalkraft in einer dünnen Schicht ausbreitet, über den Rand derselben hinweg in den obersten Trichter, gelangt durch diesen auf die zweite Scheibe und so fort bis zum letzten Trichter. Das amalgamirte Edelmetall lagert sich dabei auf den Scheiben und Trichtern ab, von wo es nach Oeffnen der Thüren mittelst eines Schabers aus Kautschuk entfernt werden kann, während das unten abfliessende Wasser nur taubes Gestein und andere Unreinigkeiten enthalten soll.

## X.

### Sonstige gewerbliche Verwendungen der Elektrolyse.

Wir erwähnen hier zunächst zwei neuere Vorschläge zur Darstellung von kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege. Ueber den ersten derselben machen die Erfinder, Th. Wastschuk und N. Glouchoff in Moskau, folgende, sich auf die Darstellung von Soda aus Kochsalz beziehende Mittheilungen, mit dem Bemerken, dass die Darstellung von Potasche aus Chlorkalium genau dieselbe ist, und dass sich die von Soda aus Glaubersalz nur dadurch von dem erstgenannten Process unterscheidet, dass man Schwefelsäure statt Salzsäure als Nebenproduct erhält. — Die Erfinder bedienen sich eines geschlossenen Behälters von elliptischem Querschnitt, dessen kleinere Axe halb so lang ist, wie die grosse und welcher der letzteren nach durch ein poröses Diaphragma in zwei gleiche Theile zerlegt ist, deren jeder eine Elektrode enthält. Die rechts befindliche Anode kann aus Platin oder Kohle sein, die links angebrachte Kathode besteht aus Platin, Kohle, Silber, oder am besten aus Eisen.

Wenn diese beiden Elektroden mit einer beliebigen Stromquelle verbunden sind und das Gefäss mit Salzsäure gefüllt ist, so tritt die Zersetzung ein. Rechts wird Chlorgas entwickelt, welches, theilweise auf das Wasser wirkend, Salzsäure erzeugt; diese letztere zusammen mit dem durch Zersetzung des Wassers entwickelten Sauerstoff entweicht durch Gasleitungsrohre in zur Hälfte mit Wasser gefüllte Behälter. In diesen werden die Salzsäuredämpfe absorbirt, während Sauerstoff und Chlor zu einer Gasbatterie weiter geleitet werden.

In dem linken Theile des elliptischen Gefäßes wird in Folge der Elektrolyse metallisches Natrium producirt, welches, auf das Wasser wirkend, Aetznatron bildet und in Begleitung von Wasserstoffgas in einen weiteren Behälter übergeht; in diesem sammelt sich das Aetznatron, während der Wasserstoff in eine zweite Gasbatterie geleitet wird. — Es sind für die Ansammlung sowohl des Aetznatrons als auch der Salzsäure zwei Behälter vorgesehen, damit, während die einen im Gebrauche sind, die anderen ohne Störung im Gange der Fabrikation reparirt werden können.

Das Nachfüllen der Salzlösung in den Zersetzungsbehälter erfolgt von unten, aus einem hochstehenden Gefäß, durch eine Rohrleitung, welche sich unter dem erstgenannten Bottich theilt und so beide Abtheilungen desselben gleichmässig versorgt. Dadurch erreicht man, dass die Zersetzungspoducte allmählich verdrängt werden; gleichzeitig wird durch Umspülen der Elektroden die Polarisation geschwächt. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Salzlösung dem Zersetzungsgefäß zugeführt

wird, hängt ab von der Energie der Elektrolyse und die Grenze für die Ausflussgeschwindigkeit ergiebt sich durch Probe, wenn ein Tropfen Silbernitrat die Trübung der im Aetznatronsammler befindlichen Flüssigkeit bewirkt.

Die Gasleitungsrohren für den entwickelten Sauerstoff und Wasserstoff werden zwei- oder mehrfach verzweigt, je nachdem Batterien aus zwei oder einer grösseren Anzahl Elementen gebildet werden sollen. Diese letzteren können je nach Bedarf kettenweise oder parallel untereinander verbunden werden. Durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase fortwährend genährt, können die Gasbatterien einen constanten Strom entwickeln, welcher zu einer neuen Elektrolyse zweiter Ordnung verwendet werden kann. Zu dem Zwecke braucht man nur die Pole dieser Batterie mit den Elektroden eines anderen Zersetzungsgefäßes zu verbinden. Die hier durch Zerlegung des Wassers entwickelten Gase können zu den ersten Gasbatterien zurückgeführt werden oder zur Bildung anderer galvanischer Batterien dienen, die dann eine Elektrolyse dritter Ordnung bewirken können.

Das gewonnene Aetznatron kann, nachdem es getrocknet und in eiserne Ballons verpackt ist, als kaustische Soda in den Handel gebracht werden. Zur Darstellung von kohlensaurem Natron genügt es, die concentrirte Aetznatronlösung mit Kohlensäure, die auf gewöhnliche Weise dargestellt wird, zu sättigen. — Der Preis der erhaltenen Substanzen hängt von dem Preise des Kochsalzes und der Art der Erzeugung des galvanischen Stromes ab; dieselben sind reiner als

die bis jetzt fabriksmässig dargestellten, weil sie aus Kochsalz allein gewonnen werden und das ganze Verfahren aus einer einzigen Operation besteht.

Das zweite von Leonhard Wollheim in Wien erfundene Verfahren, durch Elektrolyse aus einem Salze oder aus einem Gemenge von Salzen, Aetzkali in reinem Zustande zu erhalten, wenn letzteres in dem einfachen oder dem Gemenge von Salzen als elektropositivster Bestandtheil enthalten ist, besteht darin, dass schon bei Beginn der Arbeit in die Abtheilung der negativen Elektrode der Zersetzungsvorrichtung eine Lösung des zu erzeugenden Aetzkalis gebracht wird und dass die Salzlösung in die Abtheilung der positiven Elektrode eingeführt wird, aus der eben Aetzkali gewonnen werden soll. Als Zersetzungstrog dient ein schmaler rectangulärer Kasten, welcher der Länge nach durch ein Diaphragma in zwei Kammern für je eine Elektrode getheilt ist. Jede Kammer ist ausserdem mit einem oberen Zufluss- und einem unteren Abflusscanal versehen. Soll nun z. B. Aetzkali aus einer Lösung von Carnallit ( $KClMgCl_2 + 6H_2O$ ) dargestellt werden, so muss in die Trogabtheilung der negativen Elektrode eine Lösung von Aetzkali, in die der positiven Elektrode dagegen die Carnallit-Lösung eingeführt werden. Bei Einschaltung des Stromes werden sich dann immer neue Aetzkali-Quantitäten bilden, welche die an der Kathodenseite ursprünglich vorhandene Aetzkali-Lösung an Gehalt erweitern werden, weil der elektrische Strom, so lange er eine gewisse Stärke nicht überschreitet, die Zerlegung eines einfachen Salzes ebenso wie die eines Salzgemenges mit verschiedenen Basen

derartig ausführt, dass nur der elektropositive Grundstoff von der Anoden- zu der Kathodenseite übergeführt wird.

Diese Erzeugungsweise ist nicht nur in dem Falle anwendbar, wo eine bestimmte Partie der zu behandelnden Alkalosalzlösung so lange an der Anodenseite stehen gelassen wird, bis sie entsprechend zerlegt wurde, sondern auch in dem Falle, in welchem fortwährend neue Partien der zu zerlegenden Salzlösung an der Anodenseite mittelst des obenerwähnten Zuflusscanales und des entsprechenden Abflusscanales zum Durchfluss gelangen. Hierbei kann die an der Kathodenseite eingeführte Aetzalkali-Lösung entweder gleichfalls von dem oben gelegenen Zuflusscanal nach dem unten gelegenen Abflusscanal continuirlich durchgeleitet oder nur zeitweilig erneuert werden. Auch bei diesem Verfahren soll ein sehr reines Product erzielt werden.

In der Soda-Fabrikation ist die Elektrolyse zum Ausscheiden von Eisen, Blei und Arsen empfohlen worden, und nach dem »Journal des Franklin Institute« sind nach dieser Methode auf den Sodawerken von Merle & Co. sehr befriedigende Resultate erzielt worden.

Für Bleichereizwecke hat ein grosses Etablissement zu Whitechapel in England durch den Strom einer Wilde'schen Maschine erzeugtes Ozon angewandt. Ozon entsteht, wenn zahlreiche elektrische Funken oder überhaupt unter Funken erfolgende elektrische Entladungen durch einen Strom von Sauerstoff hindurch gehen. Der ozonisierte Sauerstoff aber hat in hohem Grade die Eigenschaft, durch seine oxydirende Wirkung die organischen Substanzen zu zerstören und dieselben

aus der Wäsche zu entfernen. Schon vor einigen Jahren hat Ruhmkorff einen Apparat construirt, um mit Hilfe seiner Inductions-Maschinen eine reiche Fülle von Ozon zu medicinischen Zwecken zu erzeugen; auf Seite 112 haben wir einen neueren Apparat zu gleichem Zwecke beschrieben, mit Hilfe dessen sich Ozon in grösseren Mengen billig herstellen lassen soll. Derselbe dürfte daher in der Bleicherei und zu vielen anderen Zwecken bald ausgedehnte Verwendung finden. —

Ueber die Anwendung der Elektrolyse in der Färberei und Druckerei hat Professor E. Goppelsröder im »Centralblatt für Elektrotechnik« einen bemerkenswerthen Beitrag geliefert, welchen wir der Hauptsache nach in Folgendem reproduciren. Es handelt sich dabei um vier verschiedene Anwendungen des galvanischen Stromes.

1. Gleichzeitige Bildung und Fixation von Farbstoffen auf verschiedenen Fasern, insbesondere Zeug oder Papier, wird erzielt durch das Tränken derselben mit der wässerigen Lösung eines Anilinsalzes, bisher vorzugsweise mit der des Chlorhydrates. Die so präparirten Stoffe werden alsdann auf eine Metallplatte gelegt, welche auf einer isolirenden Kautschuk- oder Glasscheibe ruht, die durch die nachfolgende Reaction nicht angegriffen wird, und mit dem einen Pole einer galvanischen Batterie oder einer kleinen Dynamo-Maschine in Verbindung steht. Hierauf legt man auf das feuchte Zeug oder Papier eine zweite Metallplatte, welche die wiederzugebende erhabene Zeichnung oder Schrift trägt und mit dem anderen Pole in Verbindung steht. Wird dann der richtige Druck

gegeben und gleichzeitig der Strom durchgehen gelassen, so erhält man eine schwarze Copie der Zeichnung, und zwar vergehen, je nach der Leistungsfähigkeit der Lösung des angewendeten Anilinsalzes, je nach der Säure des Salzes, dem Verdickungsmittel, der Temperatur und der Stärke des Stromes bis zur vollständigen Erzeugung des Schwarz blos einige Secunden bis höchstens eine Minute. Goppelsröder hat Medaillen und Münzen copirt, deren Gepräge so scharf wie nur möglich erhalten wurde; natürlich zeigten sich auch auf der Copie alle Stellen der Münze, welche mit der Zeit abgenutzt worden waren.

Man kann sehr leicht mit einem Stifte von nicht angreifbarem Metall oder leitender Kohle, welcher die eine der Elektroden bildet, auf Zeug oder Papier schreiben, welches mit der Lösung des Anilinsalzes getränkt worden ist, und auf einer die andere Elektrode bildenden Metallplatte ruht. Da, wo der Stift unter leisem Druck das Zeug oder Papier berührt, geht der Strom durch und bildet das Schwarz. Man kann so fast mit gleicher Schnelligkeit wie auf gewöhnliche Art, schreiben oder zeichnen. Schrift und Zeichnung sind aber nicht nur, wie gewöhnlich mechanisch, sondern chemisch fixirt, weil das Anilinschwarz im Entstehen selbst auf der Faser niedergeschlagen wurde. Durch unvollständige Entwicklung erhält man blos die Zwischenstufe zwischen Anilin und Schwarz, nämlich das mit dem Namen Emeraldin bezeichnete Grün oder auch ein Gemisch von Schwarz und Grün.

In einer Reihe von Versuchen hat Goppelsröder der Lösung des Anilinsalzes, um die vollstän-

dige Entwickelung des Schwarz zu erleichtern, Stoffe zugesetzt, welche durch ihre Elektrolyse zur Entstehung eines energischen Oxydationsmittels Anlass geben. Solche Zusatzmittel sind aber nicht nöthig; die Elektrolyse des Wassers und des Anilinsalzes genügt.

Hinsichtlich der Art des Verdickungsmittels, welches man zu der die Farbe erzeugenden Lösung beifügen muss, damit die Zeichnung oder Schrift so scharf wie möglich und ohne das geringste Fliessen ausfällt, ist Goppelsröder mit Versuchen beschäftigt; bis dahin haben ihm Traganthgummi, Fischleim, Gelatine und Stärkekleister in den verschiedenen Fällen die besten Resultate gegeben. Er studirt auch den Einfluss der Natur der Elektroden, den Einfluss der Temperatur, der Concentration und der Reaction der der Elektrolyse unterworfenen Lösung, ferner den Einfluss des Druckes, der Stromstärke etc.

Die Stellung der nicht zeichnenden oder nicht schreibenden Elektrode kann verschiedener Art sein. So kann man z. B. bei der Copie einer Medaille entweder das mit Anilinsalz getränkte Zeug auf ein sehr dünnes, die eine Elektrode bildendes und auf einer elastischen isolirenden Kautschukplatte ruhendes Platinblech legen, oder man kann das getränkte Zeug direct auf die Kautschukplatte und die Platin-Elektrode auf das Zeug so nahe wie möglich neben die andere durch die zu copirende Medaille gebildete Elektrode legen.

Goppelsröder ist überzeugt, dass diese elektro-chemische Methode sich anwenden liesse, um in Bleichereien, Färbereien und Druckereien die Stücke in echter

schwarzer oder sonstiger Farbe zu zeichnen, welche gewiss auch den verschiedenen Operationen des Bleichens, Färbens und Druckens widerstehen würde. Ebenso könnte man in den Zollstätten, sowie im Handel u. s. w. auf höchst einfache und dauerhafte Art stempeln. G. hat zu seinen bisherigen Versuchen einen sehr einfachen Stempel construirt, mit welchem das Stempeln ohne vorher bereitete Farbe, nur mit Hilfe des Stromes und zum Beispiel eines Anilinsalzes geschieht.

Um eine die Zeichnung als Gravure enthaltende Kupferplatte zu den besprochenen Copir-Versuchen zu verwenden, gedachte Goppelsröder die nicht vertieften Theile der Platte mit einem den Strom nicht leitenden Firniss zu überziehen, dann auf diesen die, eine Elektrode bildende, sogenannte »Plancheplatte«, das getränkten Zeug und hierüber noch eine zweite nicht gravirte, die andere Elektrode bildende Platte zu legen, oder auch mit einer Farbwalze die vertieften Stellen mit der genügend verdickten Lösung des Anilinsalzes zu füllen und die Oberfläche der Platte mit einer Rakel von der Farbe zu befreien. Im Uebrigen wird verfahren wie oben beschrieben. Will man nicht blos schwarze Zeichnungen auf Zeug darstellen, sondern Stränge oder Zeuge, z. B. Uni-Anilinschwarz, färben, so muss man die Faser zuerst für den Strom leitend machen, indem man auf ihr beispielsweise eine sehr dünne Metallschicht niederschlägt. Taucht man sie hernach als positive Elektrode in die Lösung des Anilinsalzes und in diese noch die negative Platin-elektrode, so findet Deshydrogenation des Anilins, d. h.

Bildung des Schwarz auf der Faser, und im Augenblicke seiner Entstehung dessen vollkommene Fixation auf der Faser statt.

2. Zerstörung der auf Fasern fixirten Farbstoffe und dadurch hervorgerufene Production von weissen oder anders gefärbten Zeichnungen auf Unifond lässt sich insbesondere auch für Türkischroth oder Indigoblau in ähnlicher Weise wie das vorbeschriebene gleichzeitige Entwickeln und Fixiren von Farben vornehmen. Man tränkt hierzu das gefärbte Zeug mit einer Lösung von Salpeter, Kochsalz oder Chlor-Aluminium, indem man sonst die gleichen Anordnungen trifft. Am positiven Pol bildet sich beim Durchgehen des Stromes im ersten Falle Salpetersäure, in den beiden letzteren Fällen Chlor. Beide greifen die Farbe an und bleichen sie durch Umwandlung in weisse Oxydationsproducte. Wählt man Salze, aus denen durch die Elektrolyse Basen frei werden, welche die Rolle von Beizen spielen, so kann man durch ein nachheriges Färbebad neue Färbungen an den geätzten Stellen hervorbringen.

Es ist auch möglich, dass gewisse aus den Salzen freigewordene Oxyde, welche daraus durch die Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs entstehen, Färbungen erzeugen. Goppelsröder hofft bald Mittheilungen darüber machen zu können, wie sich die Lösungen der verschiedenen Salze in Gegenwart der Fasern unter dem Einflusse des Stromes verhalten, um dadurch zu entscheiden, ob es praktisch möglich sein würde, einerseits auf galvanischem Wege zu beizen und andererseits durch Oxyde Färbungen hervorzurufen.

Auch versucht Goppelsröder auf galvanischem Wege auf den Fasern nicht nur Oxyde, welche die Rolle von Beizen, sondern zu gleicher Zeit Farbstoffe niederzuschlagen, welche mit den Oxyden Lacke bilden. Er hofft dadurch auf den Fasern auch die sogenannten adjectiven Farbstoffe fixiren zu können, welche der Beizen, d. h. der Zwischenglieder zwischen ihnen und der Faser bedürfen; so z. B. die Farbstoffe des Krapps und seiner Decoete, ferner künstliches Alizarin, Purpurin u. dergl., sowie die anderen natürlichen Farbstoffe.

Andererseits hat Goppelsröder zu gleicher Zeit geätzt und eine neue Färbung an Stelle der verschwundenen hervorgerufen. Hat man beispielsweise türkischroth oder indigoblau gefärbtes Zeug mit salzsaurem Anilin gefärbt, so wird überall da, wo der Strom durchgeht, nicht nur die Farbe weggeätzt, sondern zugleich auch Anilinschwarz gebildet, welches im Augenblicke seiner Entstehung sich auf dem Zeuge solid fixirt. So bilden sich schwarze Zeichnungen oder Schriftzüge oder Stempelabdrücke auf türkischrothem oder indigblauem Grunde.

Wie das Anilin verhalten sich bei den unter 1 und 2 beschriebenen Versuchen alle anderen aromatischen Verbindungen, aus welchen ebenso leicht wie aus Anilin Farben entwickelt werden können. Man kann daher verschiedenerlei Färbungen auf elektrolytischem Wege hervorrufen.

3. Verhinderung der Oxydation der Farben während des Aufdruckes. Hierbei spielt die negative Elektrode die Hauptrolle. Zuerst ist es möglich, auf die Fasern schwere und edle Metalle niederzu-

schlagen, von welchen bekanntlich mehrere seit längerer Zeit eine Anwendung als Farben in der Druckerei gefunden haben. Man braucht nur das Zeug mit der hinlänglich verdickten Lösung des Salzes eines solchen Metalles zu tränken und die negative Elektrode wirken zu lassen, um gleichzeitige Ausscheidung und Fixation des Metalls zu beobachten. Dasselbe wird nicht nur mechanisch, wie bei den gewöhnlichen Verfahren fixirt.

Man kann ferner die Oxydation der Farben während des Aufdruckes verhüten, indem man z. B. in den Farbentrog der Druckwalze die negative Elektrode einer Säule oder einer kleinen Dynamo-Maschine eintaucht, und indem man den Inhalt dieses Haupttroges, sei es durch eine Wand aus Pergamentpapier, sei es durch eine Platte von porösem Thon, oder durch eine einfache Röhre mit einem zweiten sehr kleinen secundären Behälter in leitende Verbindung bringt, der dieselbe Farbe oder eine beliebig leitende Flüssigkeit enthält, in welche die positive Elektrode eintaucht. Es ist der am negativen Pol in der Druckfarbe entwickelte Wasserstoff, welcher ihre Oxydation verhindert. Eine Reihe von Farbe erzeugenden Mischungen oxydiren sich sehr schnell und bieten deshalb gewisse Schwierigkeiten in der Druckerei, beispielsweise das Solidblau, dann die durch Mischen von Propylsäure und Natrium-Xanthogenat erhaltene, sowie die für Anilinschwarz-Erzeugung angewendeten Gemische.

4. Herstellung von Lösungen reducirter und hydrogenirter Farbstoffe (Indigoküpe, Anilinschwarzküpe etc.) erfolgt mittelst des elektrischen Stromes, indem man sich des am negativen Pol ent-

stehenden Wasserstoffes bedient. Man gelangt dadurch ganz ebenso gut zur Reduction des Farbstoffes, wie durch die Einwirkung gewöhnlicher Reductionsmittel: Eisenvitriol, Zink, Hydrosulfid, Glucose etc.

Für die basischen Küpen wendet man am besten als Lösungsmittel, z. B. das Indigoweiss, die Alkalien, und für die sauren Küpen die Schwefelsäure an. Wenn dann die Küpen bereitet sind, kann man am besten ihre Oxydation dadurch verhindern, dass man die negative Elektrode eines schwachen ununterbrochenen Stromes auf sie einwirken lässt. Natürlich muss eine so vollständig wie mögliche Trennung der beiden Elektroden beobachtet werden, was sich jedoch ziemlich leicht bewerkstelligen lässt. — Schliesslich spricht der Verfasser der vorliegenden sehr interessanten Arbeit die Hoffnung aus: »Es möchten sich die oben beschriebenen Thatsachen zum Hervorrufen von Zeichen und zum Schreiben auf grössere Entfernungen hin in der Telegraphie und Telephonie verwenden lassen.« —

In der Photographie soll das Ablösen des Collodiums wesentlich erleichtert werden, wenn man die Glasplatten auf elektrolytischem Wege positiv elektrisch macht. — Dr. W. Watson in St. Marychurch, England, will in Gas- und andere Leuchtfämmen einen starken Strom einleiten, welcher, angeblich elektrolytisch wirkend, die Bestandtheile der Flammen zersetzt und dadurch die Leuchtkraft erhöht. — Im Brennerei-Betriebe hat Naudin von der Elektrolyse zur Entfuselung von Alkohol Anwendung gemacht, nach einer von ihm in Gemeinschaft mit Schröder gemachten Erfindung. Der bekannte unliebsame Geschmack des Runkelrüben-Spiritus röhrt her

von dem Gehalt an ungesättigten Aldehyden, insbesondere Butyl- und Amylaldehyd, und soll durch Elektrolyse beseitigt werden, indem der in der Flüssigkeit entbundene Wasserstoff die Aldehyde in gesättigte Verbindungen überführt, welche den üblichen Geschmack nicht haben. Es soll auf diesem Wege eine Steigerung der Menge des Alkohols von gutem Geschmacke um 25—30 Percent erzielt werden. Der Autor bringt verdünnte alkoholische Lösungen von 40—60 Grad mit einem Gladstone-Terebe'schen Elemente in Verbindung; es tritt alsdann sofort Absorption des entwickelten Wasserstoffes ein und der charakteristische unangenehme Geruch der rohen Alkohol-Lösung verschwindet ziemlich rasch. Destillirt man dann die Lösung, so erhält man im Vergleiche zu den früheren Verfahrungsarten eine um 25 bis 30 Percent gesteigerte und wohl schmeckende Ausbeute an Alkohol. — In dem Naudinschen Etablissement zu Bapaume-les-Rouen werden angeblich mit Hilfe der neuen Methode täglich 4000 Hektoliter Rübenspiritus entfuselt, respective desinficirt.

Endlich erwähnen wir noch einer Erfindung von Nicolaus Emile Reynier in Paris, auf eine elektro-chemische Behandlung von Erzen und nichtmetallischen Materialien zum Zwecke ökonomischer Erzeugung von Elektricität. Wir können hier nicht näher auf die Einzelheiten des Verfahrens eingehen und bemerken nur, dass dasselbe mit elektrolytischen Operationen, insbesondere der Fällung verschiedener Metalle, namentlich des Kupfers, Kobalts, Bleies, Silbers, Quecksilbers etc., aus ihren Lösungen die Entwicklung von für andere Zwecke nutzbarer Elektricität verbinden will. —

---

# Index.

Abnahme der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente 17.  
Accumulatoren 63.  
Aetzalkalien-Gewinnung 241.  
Alkohol, elektrolytische Behandlung desselben 253.  
Aluminiumbatterie 51.  
Aluminium - Bronze - Niederschlag 226.  
Aluminiumgewinnung 225.  
Amalgamiren der Zinkpolplatten 28.  
Amerikanische Batterie-Anordnung 56.  
Anderson's Element 45.  
Anion 5.  
Anode 4.  
Anordnung der galvanischen Batterie 94.  
Antimonbestimmung 126.  
Antimonglanzanalyse 162.  
Antimon-Nickelglanzanalyse 162.  
Apparate für Galvanoplastik 113.  
Arsenbestimmung 127.  
Auswahl des Stromerzeugers für einen bestimmten Zweck 92.  
Aymonnet's Apparat zum Füllen und Leeren galvanischer Elemente 58.  
Azapis' Element 34.  
Bagration's Element 28.  
Baudet's Element 35.  
Becquerel's Reinmetallgewinnung 209.  
Beilstein & Jawein's Cadmium-bestimmung 136.  
Beizapparate für Galvaniseure 115.  
Beleuchtung mit Anwendung der Elektrolyse 253.  
Benzoësäurezusatz für Nickelbäder 191.  
Bergmann's Silberbestimmung 132.  
Berthaut's Aluminiumgewinnung 225.  
Berthelot's Mittheilungen über die Abnahme der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente 17.  
Blas & Miest's Reinmetallgewinnung 221.  
Bleibestimmung 133.  
Bleicherei mit Anwendung der Elektrolyse 245.  
Blei-Wismuthlegirungen, Analyse von 148.  
Blei-Zinklegirungen 148.  
Bonar's, Cyrille, galvanoplastisches Verfahren 173.  
Borsäurezusatz für Nickelbäder 193, 195.  
Bouilhet's Mittheilungen über Christofle's galvanoplastische Verfahren 173 u. ff.  
Bouilhet's Vorschriften zum Vernickeln 187.  
Brennereibetrieb mit Elektrolyse 253.  
Bronze-Legirungen, Analyse von 149.  
Bürsten für Galvaniseure 113.  
Bunsen's Aluminiumgewinnung 225.  
Bunsen's Elemente 33.  
Bunsen's Magnesium - Gewinnung 223.  
Bunsen's Vorrichtung zur Magnesiumgewinnung 113.  
Cadmiumbestimmung 135.  
Callan's Element 49.

Callaud's Element 42.  
 Chandler-Robert's Verfahren zum Justiren von Münzplättchen 207.  
 Chaster's Nickelbad 194.  
 Chlorkalkketten 50.  
 Christiani's Versilberung organischer Körper 207.  
 Christofle's galvanoplastisches Verfahren 173.  
 Chromeisenstein-Analyse 158.  
 Clamond's Thermosäule 64, 110.  
 Clark & Smith's elektrolytische Reinmetallgewinnung 220.  
 Classen's Elektrodenformen 107.  
 Classen's Elektrolytische Methoden 123, 125, 126, 127, 128, 130, 132, 133, 134, 135, 137, 139, 141, 145 u. ff.  
 Clausius' Theorie der Elektrolyse 8.  
 Cobley's Reinmetallgewinnungs-Verfahren 215.  
 Commutatoren 74.  
 Constante Ströme 2.  
 Corviniello 204.  
 Cox' Methode zum Verzinnen von Blei 186.  
 Cresti's Kupferbestimmung 130.  
 Crooke's Goldbad 197.  
 Daniell-Elemente 3, 30.  
 Davy's Pottasche-Zersetzung durch den elektrischen Strom 228.  
 Decorative Goldüberzüge 198.  
 Decorative Zeichnungen in Silber und Gold 206.  
 Delaurier's Element 50.  
 Delveaux' Trennung von Nickel und Kobalt 138.  
 Deprez' Berechnung der durch Elektrolyse verbrauchten Arbeit 23.  
 Designolle & Mansouty's elektrochemische Edelmetallgewinnung 239.  
 Deville's Magnesiumgewinnung 223.  
 Dewar's Versuch 228.  
 Dielektrische Körper 3.  
 Dienik's Justirung von Münzplättchen 208.  
 Druckerei und Färberei mittelst Elektrolyse 246.  
 Ebermayer's Apparat zum galvanischen Vergolden von Silberdrähten und Gespinnsten 203.  
 Edelmetallgewinnung mittelst elektrochemischer Amalgamation 239.  
 Effect der Thermosäulen 67.  
 Einfluss der elektromotorischen Kraft auf elektrolytische Operationen 96.  
 Einfluss der positiven Elektrode eines Elementes auf seine chemische Leistung 19.  
 Eintheilung der Körper nach ihrem Verhalten gegen den elektrischen Strom 3.  
 Eisenbestimmung 140.  
 Eisenfrischschlacken, Analyse derselben 161.  
 Elektricität 1.  
 Elektrischer Strom 2.  
 Elektrochemisches Aequivalent 5, 7.  
 Elektrodenformen für elektrolytische Analyse 107.  
 Elektrolyse 4.  
 Elektrolyte 3.  
 Elektrolytische Analyse 123.  
 Elektrolytische Fällvorrichtung 109.  
 Elektrolytisches Goldbad 198.  
 Elektrolytisches Kupfer 218.  
 Elektrolytische Reinmetallgewinnung 209.  
 Elektrolytisches Zeugdruck- und Färbeverfahren 246.  
 Elektromagnetische Aufbereitungsapparate 237.  
 Elektrometallurgie 209.  
 Elektromotorische Kraft 3.  
 Elektromotorische Kraft galvanischer Elemente 104.  
 Elektrotypie 177.  
 Elkington's Kupfer-Reingewinnungsverfahren 212.  
 Elsner's Messingbad 181.  
 Entfuselung mittelst Elektrolyse 253.  
 Ernst's Mittheilungen über Justiren von Münzplättchen 207.

Eustis und Howe's Versuche 239.  
 Färberei und Druckerei mittelst  
 Elektrolyse 246.  
 Färbung von Messinggegenständen  
 184.  
 Faraday's Gesetz 5.  
 Faure's Element 49.  
 Fein's elektrische Maschine 78.  
 Fein's Tauchbatterie 53.  
 Ferromangan-Analyse 165.  
 Fischer's Apparat für Magnesium-  
 gewinnung 112.  
 Fischer's Berechnung der Resultate  
 elektrolytischer Reinmetallgewin-  
 nung 219.  
 Fischer's Berechnung des Effectes  
 der Thermosäulen 68.  
 Fischer's Effectberechnung für  
 Siemens' elektrischen Schmelz-  
 ofen 234.  
 Fischer's elektrolytische Methoden  
 123, 125, 126, 127, 129, 135,  
 136, 140 u. ff.  
 Flachringmaschinen 77.  
 Flaschenelemente 52.  
 Formen für Galvanoplastik 170.  
 Fresenius & Bergmann's Silber-  
 bestimmung 132.  
 Fulko's Batterie 62.  
 Gaiffe's Element 36.  
 Galliumbestimmung 145.  
 Galvanische Batterien 2, 26.  
 Galvanische Kupferniederschläge  
 167.  
 Galvanoplastik 167.  
 Galvanoplastik mittelst Modellen  
 aus Thon, Wachs, Harz, Metall-  
 Legirungen 174.  
 Galvanoplastische Apparate 115.  
 Gewinnung von Elektricität als  
 Nebenproduct bei elektrolytischen  
 Operationen 254.  
 Gibb's Versuche 123.  
 Goldbestimmung 129.  
 Goppelsröder's Anwendung der  
 Elektrolyse in der Färberei und  
 Druckerei 246.  
 Japing, Elektrolyse.

Gramme-Pacinotti's Princip 75.  
 Gramme's Resultate elektrischer  
 Reinmetallgewinnung 219.  
 Gramme's Stromunterbrecher 98.  
 Grenet's Element 51.  
 Grove's Element 32.  
 Grüne Vergoldung 198.  
 Guilleaume's Berechnung 12.  
 Hagenbusch' Aluminiumgewinnung  
 226.  
 Hagen's Apparat zur Gewinnung  
 von Ozon 113.  
 Hampe's Analyse von elektroly-  
 tischem Blei 214.  
 Hare'sche Spirale 27.  
 Hartbleibestimmung 147.  
 Heber für galvanische Elemente 59.  
 Heeren's Messingbad 182.  
 Heeren's Versuche zum Verkupfern  
 bedeutender Vertiefungen 175.  
 Heller's Tauchbatterie 54.  
 Hertz's Tauchbatterie 55.  
 Hess' galvanisches Zinnbad 185.  
 Hess' Messingbad 182.  
 Hirschmann's Element 61.  
 Holf & Pioche's Verfahren zur Rein-  
 metallgewinnung 211.  
 Hülsmann's Thoncylinger 37.  
 Indiumbestimmung 143.  
 Jacobi's galvanoplastischer Apparat  
 116.  
 Janecek's Versuche 16.  
 Jonen 5.  
 Justiren von Münzplättchen 207.  
 Kalmar's Vorschriften für Silber-  
 galvanoplastik 202.  
 Kathode 5.  
 Kation 5.  
 Kaustische Alkalien, Gewinnung  
 derselben 241.  
 Kayser's Corviniello 204.  
 Keith's Kupfer - Gewinnungsver-  
 fahren 213.  
 Kick's Färbung von Messinggegen-  
 ständen 184.  
 Klemmschrauben 93.  
 Kobaltbestimmung 136.

Kobaltglanz-Analyse 163.  
 Kobaltkies-Analyse 163.  
 Koch's Thermosäulen 60.  
 Kosen's Element 50.  
 Krupp's Versilberungsverfahren 200.  
 Kuhlo's Element 39.  
 Kupferbestimmung 130.  
 Kupferkies-Analyse 162.  
 Kupferplatten für Graveure 177.  
 Kupfer- und Bleischlacken-Analyse 161.  
 Langbein's Bürsten für Galvaniseure 113.  
 Langbein's Nickelbäder 194.  
 Lang's Verfahren zum Vernickeln von Metallgeweben 203.  
 Leclanché-Element 46.  
 Legirungs-Analysen 145.  
 Leiter 3.  
 Leitungsdraht 94.  
 Lenoir's galvanoplastisches Verfahren 172.  
 Leuchtkraftverstärkung durch Elektrolyse 253.  
 Lontin's elektrische Maschine 75.  
 Lossier's Theorie 12.  
 Luckow's elektrolytische Bestimmungsmethoden 123, 124, 131.  
 Luckow's Reinzinkgewinnung 221.  
 Magnesiumgewinnung 223.  
 Magnet- und dynamoelektrische Maschinen 70.  
 Maistrasse's Verzinnung 185.  
 Manganbestimmung 139.  
 Mannsfeld'sche Elektrodenformen 107.  
 Mansouty & Designolles' Edelmetallgewinnung 239.  
 Marcus' Thermosäule 63.  
 Marié Davy's Element 46.  
 Matrizen für Galvanoplastik 171.  
 Matti's Versilberung von Organismen 207.  
 Mauri's leitende Kohle 35.  
 Meidinger-Element 43.  
 Merle's Anwendung der Elektrolyse bei der Sodafabrikation 245.  
 Messing-Legirungen, Analyse von 145.  
 Miest & Blast's elektrolytische Reinmetallgewinnung 221.  
 Minotto's Element 39.  
 Möhring & Bauer's elektrische Maschine 75.  
 Möhring & Bauer's Stromunterbrecher 100.  
 Molybdänsäurebestimmung 143.  
 Morton's Entsilberungsverfahr. 214.  
 Murlot's Kautschuksurrogat 171.  
 Naudin's Entfuselung durch Elektrolyse 253.  
 Neusilber-Analysen 151.  
 Nickelbestimmung 136, 137.  
 Nickel-Extractionsprocess 238.  
 Nickel-Galvanoplastik 187.  
 Nickelmünzen, Analyse von, 151.  
 Nickel poli 187.  
 Nickelstein-Analyse 161.  
 Nickel vif 190.  
 Noe's Thermosäule 65.  
 Oker'sches Kupferraffinationsverfahren 217.  
 Ozongewinnung durch Elektrolyse 245.  
 Palladiumbestimmung 143.  
 Parelle & Verite's Elemente 42.  
 Parodi's Bleibestimmung 134.  
 Potentialdifferenz 2.  
 Patera's Cementationsprocess 211.  
 Phosphorbronze, Analyse von, 149.  
 Phosphormangan-Bronze, Analyse von, 150.  
 Photographie mit Anwendung der Elektrolyse 253.  
 Pilliwist's elektro-magnetischer Reinigungsapparat für Porzellanmasse 237.  
 Planté's galvanoplastisches Verfahren 173.  
 Platinbestimmung 129.  
 Polarisation 10.  
 Polarisations-Verhinderung 28, 30.  
 Porzellanmasse-Reinigung durch Elektromagneten 237.

Powell's Nickelbäder 191.  
 Prüfung, ob Lösungen Elektrolyte sind 11.  
 Qualität des elektrolytischen Kupfers 218.  
 Qualitative Analyse 124.  
 Qualitative Analyse, Apparate für, 106.  
 Quecksilberbestimmung 133.  
 Reichardt's Magnesiumgewinnung 223.  
 Reinmetallgewinnung 209.  
 Reiss' elektrolytische Methoden 123, 147.  
 Resultate elektrolytischer Reinmetallgewinnung 219.  
 Resultate von Siemens' elektrischem Schmelzofen 220, 234.  
 Reynier's Elektricitätsgewinnung bei elektrolytischen Operationen 254.  
 Riche's elektrolytische Methoden 123.  
 Roheisen-Analyse 165.  
 Rohzink-Analyse 164.  
 Rotheisenstein-Analyse 155.  
 Rother Goldüberzug 198.  
 Ruhmkorf's Ozondarstellung 246.  
 Säule der Société anonyme la force et la lumière 41.  
 Sartori's Versilberung von Besemermetall 201.  
 Schade's Amalgamir-Verfahren 28.  
 Schade's Element 48.  
 Schönbein's Element 50.  
 Schröder's elektrolytisches Entfusionsverfahren 254.  
 Schröder's Verfahren zum Vernickeln von Eisen, Zink und Weissblech 196.  
 Schucht's Vorrichtung für qualitative Analyse 106.  
 Schuckert's Flachringmaschine 82.  
 Schwefelsaures Natron, Elektrolyse desselben, 12.  
 Scrivanow's Element 40.  
 Secundärbatterien 63.  
 Seebeck's Entdeckung 63.  
 Seewald's Thermosäule 66.  
 Selenbestimmung 144.  
 Selbstthätiger Batterie-Ausschalter 61.  
 Siemens' elektrischer Schmelzofen 229.  
 Siemens & Halske's dynamoelektrische Maschinen 87.  
 Siemens & Halske's elektromagnetischer Erzsortirer 237.  
 Siemens & Halske's Element 40.  
 Siemens & Halske's Flachringmaschine 77.  
 Siemens & Halske's Magnetmaschinen 86.  
 Siemens & Halske's Reinmetallgewinnungs-Verfahren 216.  
 Siemens & Huntington's elektrischer Schmelzprocess 227.  
 Silberbäder 199.  
 Silberbestimmung 131.  
 Silbergalvanoplastik 202.  
 Silbermünzen, Analyse von, 147.  
 Slater's Element 61.  
 Smee's Säule 29.  
 Smith & Clarks elektrolytische Reinmetallgewinnung 220.  
 Sodafabrikation mit Anwendung der Elektrolyse 245.  
 Sonnstadt's Magnesiumgewinnung 223.  
 Sonolet's galvanoplastisches Verfahren 173.  
 Spatheisenstein-Analyse 152.  
 Spiegeleisen-Analyse 165.  
 Stahl-Analyse 165.  
 Stahl-Telegraphendraht 179.  
 Stromstärkemesser 102.  
 Stromunterbrecher 98.  
 Swanseaer Entsilberungsverfahren 214.  
 Tauchbatterien 53.  
 Tellurbestimmung 145.  
 Thalliumbestimmung 142.  
 Theorie der Elektrolyse 8.  
 Thermo-elektrische Säulen 63.

Thomson's Angaben über die Oxydationswärme versch. Metalle 219.  
 Thomson's Nickelextractionsprocess 238.  
 Thomson'scher Satz 17.  
 Thoncyylinder 36.  
 Thoneisenstein-Analyse 156.  
 Tommasi's Untersuchung über den Einfluss der positiven Elektrode 19.  
 Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt 138.  
 Trennung des Kupfers von Arsen und Antimon 130.  
 Trennung von Antimon und Arsen 127.  
 Trennung von Antimon und Blei 126.  
 Trennung von Nickel und Kobalt 138.  
 Trennung von Zinn und Blei 128.  
 Trouvé's Element 42.  
 Uelsmann's Zinkeisenkette 50.  
 Ultramarin-Analyse 160.  
 Uppenborn's Stromstärkemesser 103.  
 Uranbestimmung 140.  
 Vanadinbestimmung 143.  
 Verbindungen im Stromkreise 92.  
 Vergolden 197.  
 Vergolden von Silberdrähten und Gespinnsten 203.  
 Verkupfern von Eisen u. Zink 178.  
 Verkupfern von Stahl-Telegraphendraht 179.  
 Vermessingen 181.  
 Vernickeln 187.  
 Vernickeln von Metallgeweben 203.  
 Vernickeln von Eisen 190.  
 Versilbern 199.  
 Versilberungsbad 121.  
 Versilberung von Organismen 207.  
 Verstählen 196.  
 Verzinken, galvanisches, 186.  
 Verzinnung auf galvanischem Wege 185.  
 Volta's Säule 26.  
 Volta's Tassen- oder Becherapparat 27.  
 Vorzüge elektrischer Maschinen für elektrolytische Operationen 70.  
 Waltenhofen's Formel 103.  
 Warren's elektr.-magnetische Nickelprüfung 238.  
 Wasser, elektrolytische Eigenschaften des reinen, 13.  
 Wasserstoff-Superoxyd, Elektrolyse desselben, 14.  
 Wastschuk & Zlonchoff's Darstellung kaustischer Alkalien auf elektrolytischem Weg 241.  
 Watson's Erhöhung der Leuchtkraft von Flammen durch Elektrolyse 253.  
 Webster's Gewinnung von Aluminiumbronze 226.  
 Weigler's galvanisches Verzinnen 185.  
 Weil's irisirende Kupferniederschläge 182.  
 Weil's Verkupferungsbäder 180.  
 Weston's elektrische Maschine 72.  
 Weston's Nickelbäder 193.  
 Weston's Stromschliesser und Oeffner 99.  
 Wilde's elektrische Maschine 72.  
 Wismuthbestimmung 135.  
 Wismuth-Kupferlegirungen 148.  
 Wöhler's Aluminiumbatterie 51.  
 Wohlhill's Resultate elektrolytischer Silberabscheidung 219.  
 Wollaston's Element 27.  
 Wollheim's Aetzkaligewinnung 244.  
 Wood's Metall, Analyse von, 151.  
 Yver's Trennung von Cadmium und Zink 152.  
 Zeugdruck- und Färbeverfahren mittelst Elektrolyse 246.  
 Zinkbestimmung 136, 138.  
 Zinkblende-Analyse 159.  
 Zink-Kohlenelemente, elektromotorische Kraft derselben, 18.  
 Zinkreingewinnung 221.  
 Zinnbestimmung 127.  
 Zinn-Blei - Wismuth - Quecksilberlegirungen, Analyse von, 152.  
 Zinnber-Analyse 163.





YC 53954

TK7

E4

47

31738

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

MAYER & MÜLLER  
BUCHHANDLUNG  
— & —  
ANTIKARIAZ

